Ueber die elektrolytische Reduktion alkoholisch-salzsaurer Wolframhexachloridlösungen.

Wilhelm Reuthner.

Ueber die elektrolytische Reduktion alkoholisch-salzsaurer Wolframhexachloridlösungen

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Wilhelm Reuthner
Diplom-Ingenieur
aus München.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 22. November 1912.
Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1912.

Barmen-Langerfeld
Paul Kickert, Graphische-Kunstanstalt
1913.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0109

Die vorliegende Arbeit wurde im elektrochem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof Dr. Hans Hofer, auf dessen Anregung hin die Arbeit entstand, für seine stete Unterstützung mit Rat und Tat meinen Dank abzustatten. Dem Laboratoriumsvorstand Herrn Prof Dr. W. Muthmann sei für sein freundliches Interesse an der Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen verbindlicher Dank gesagt.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 1
Ausgangsmaterial und Lösungsmittel 3
A. Elektrolytische Reduktionen.
a) Apparate und Versuchsanordnung 5
b) Vorversuche mit alkohol.-salzsaurer Wolframhexachloridlösung 7
c) Systematische Versuche 10
1. Mit Platindrahtnetz 11
2. Mit blankem Platin 13
3. Mit platiniertem Platin 16
4. Mit Blei 17
5. Mit Quecksilber 20
d) Versuche b. veränd. Konzentrationsbedingungen 23
e) Versuche mit red. wässrig-alkohol. Lösungen . 27
f) Zusammenfassung über die elektr. Reduktion . 29
B. Untersuchung der Substanzen
a) Lösungen 30
b) Bestimmung d. Oxydationsstufe des Elektrolyten 34
c) Gewinnung grüner Krystalle 37
d) Gewinnung roter Krystalle 48
e) Versuche m. Pyridin u. Aceton a. Lösungsmittel 50
C. Anhang
Elektrolyse von Perwolframsäure-Lösungen 54
Zusammenfassung 57

Einleitung.

Wolfram und seine Verbindungen sind in den letzten Jahren Gegenstand intensiven Studiums geworden. Es ist das wohl an der vielseitigen Verwendbarkeit des Metalles und der Verbindungen gelegen, vorzugsweise jedoch daran, daß die Beleuchtungstechnik an ihm ein fast ideales Material zur Herstellung von Glühlampenfäden gefunden hat. Daß deshalb die Reduktionen der Verbindungen zu Metall einem besonderen Studium unterworfen wurden, ist nicht zu verwundern. Diese Untersuchungen bewegen sich jedoch nur auf rein chemischem Gebiet, während die Verhältnisse der elektrolytischen Reduktion bis jetzt noch ziemlich unaufgeklärt blieben. Nur **Leiser** hat sich mit derartigen Versuchen befaßt und hat besonders Wolframate der elektrolytischen Reduktion unterworfen.[1]) Da nun das Bedürfnis vorhanden war, auch Wolframchloridlösungen in ihrem Verhalten gegen den elektrischen Strom und ihrer Reduktionsfähigkeit nach zu untersuchen, so wurde mir die Lösung dieser Aufgabe von Herrn Prof. Dr. H. Hofer übertragen. Der Anstoß war gegeben durch ein Patent der Wolframlampen-A.-G., Augsburg, das die elektrolytische Reduktion einer alkoholisch salzsauren Wolframhexachlorid- oder Perwolframsäurelösung zu Metall zum Gegenstand hat. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich jedoch vorwiegend mit der Reduktion des **Chlorides,** während die Versuche mit Perwolframsäure anhangsweise beigefügt sind.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie Bd. **13.** S. 960.

Ausgangsmaterial und Lösungsmittel.

Das Ausgangsmaterial für sämtliche Versuche war eine größere Quantität Wolframhexachlorid, ein technisch hergestelltes Produkt mit einem geringen Gehalt an Eisen, Kieselsäure, Wolframsäure und Wolframoxychlorid. Es wurde von der Wolfram-A.-G. in Augsburg für wissenschaftliche Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Das Präparat bestand aus kleinen stahlblauschimmernden, tiefroten Nadeln von hohem Lichtbrechungsvermögen.

Es erübrigt sich die Eigenschaften des Wolframhexachlorids näher zu beleuchten, da sie schon weitgehend erforscht und gutbekannt sind. Nur auf eine dieser Eigenschaften, die für die folgende Untersuchung von Bedeutung ist, möchte ich genauer eingehen. Wie **Hampe**[1]) nämlich festgestellt hat, ist das Wolframhexachlorid ein Nichtleiter des Stromes, besitzt also die Fähigkeit durch Lösungsmittel zu dissoziieren **nicht.** Wasser wirkt auf das Wolframhexachlorid nur hydrolysierend ein, wobei Hydrate der Wolframsäure entstehen. Da die elektrolytische Reduktion daher nicht in wässriger Lösung ausgeführt werden kann, so mußten andere Lösungsmittel verwendet werden, die auf Wolframhexachlorid nicht zersetzend einwirken.

Sehr leicht löst sich das Wolframhexachlorid in wasserfreiem Alkohol auf und bildet damit eine klare gelbe Lösung. Diese alkoholische Wolframlösung besitzt selbsverständlich ebenfalls keine Leitfähigkeit, da beide Bestandteile, der Alkohol wie das Chlorid, nicht dissoziieren; es war daher nötig, einen Chlorwasserstoffgas enthaltenden Alkohol zu verwenden. Die Herstellung desselben geschah in größerem Maßstab durch Einleiten des trockenen Salzsäuregases. Es wurde solange fortgesetzt, bis eine alkoholische Salzsäure von 2,5 — 3fach normalem Gehalt entstand. Diese Salzsäure genügte für die meisten Versuche direkt; nur einige Versuche wurden mit verdünnter Lösung ausgeführt.

[1]) Chemiker-Zeitung, **1884,** S. 154.

Außer Alkohol sind auch Pyridin und Aceton als Lösungsmittel zu verwenden; auch hiermit wurden einige Versuche angestellt.

Was nun die Konzentration des Wolframs in der alkoholisch salzsauren Lösung betrifft, so wurde gewöhnlich ein Elektrolyt benutzt, der etwa $^1/_5$-grammatomar bezüglich Wolfram war. Zu seiner Herstellung wurden deshalb bei den meisten Versuchen 12 Gramm des Chlorides (die theoretische Menge beträgt 11,85 Gramm) auf der Handwaage abgewogen und mit salzsaurem Alkohol im Elektrolysiergefäß bis zu einer 150 ccm entsprechenden Marke versetzt

Bei der Auflösung des Chlorides in der alkoholischen Salzsäure hatte ich des öfteren Gelegenheit einige interessante Beobachtungen zu machen. Unter anderem fand bei der Auflösung des Chlorides immer eine sehr starke Chlorentwicklung statt. Dies hat seinen Grund darin, daß das Hexachlorid Chlor leicht abgibt, sodass bei Abwesenheit von mit Chlor leicht reagierenden Körpern etwas elementares Chlor entwickelt wird. Ausser dieser Chlorentwicklung konnte noch eine Veränderung in der Farbe konstatiert werden. Während nämlich die ursprüngliche Lösung klar und rotgelb gefärbt ist, schlägt die Farbe in ein tiefes Blau um, wenn die Lösung einige Zeit an feuchter Luft steht. Schon die minimalen Feuchtigkeitsmengen der Luft genügen, um eine Reduktion des Wolframhexachlorides durch den Alkohol einzuleiten. Erheblichere Mengen Wasser bewirken zugleich eine Hydrolyse, sodaß Niederschläge entstehen. Ein derartiger Versuch zeigte, daß nach Zugabe von Wasser eine gelbe Fällung von Wolframsäurehydrat eintritt, die nach einiger Zeit rasch blau wird und sich in großen Flocken absetzt. Da eine solche rein chemisch verlaufende Reduktion eine Beobachtung der elektrolytischen Reduktion hätte vereiteln oder zum mindesten unsicher machen können, so galt es die chemische Reduktion durch möglichste Fernhaltung von Feuchtigkeit auszuschalten. Es gelang dies gut in dem in folgenden beschriebenen Apparat, der vollkommenen Luftabschluß gestattete.

(Bei allen Versuchen über die Einwirkung von Wasser auf Wolframlösungen konnte man die Beobachtung machen, daß bei Gegenwart von salzsaurem Alkohol durch Luftfeuchtigkeit stets die Bildung von 5-wertigem Wolfram bewirkt wird, gleichviel, ob ursprünglich eine höhere bezw. niedrigere Oxydationsstufe vorhanden war).

A. Elektrolytische Reduktionen.

a) Apparate und Versuchsanordnungen.

Bei den ersten Versuchen, die mehr orientierender Art waren und daher auch ohne Potential- und volumetrische Messungen ausgeführt wurden, waren verhältnismäßig primitive Apparate in Verwendung, die zudem sehr häufig geändert wurden und deshalb bei der Beschreibung der Versuche selbst angegeben werden sollen. Für die präziseren Versuche, welche allein die Reduktion von Wolframhexachlorid in $^1/_5$-grammatomarer alkoholisch salzsaurer Lösung zum Gegenstand haben, sowie für alle Versuche, bei denen die Konzentration sowohl des Chlorides wie der Salzsäure variiert wurden, diente ein besonderer Apparat, der dem für die Ausführung von Reduktionen und Oxydationen von Dr. H. Hofer angegebenen und im hiesigen Laboratorium allgemein verwendeten Apparat nachgebildet wurde[1]).

Eine Abänderung trat nur in der Wahl des Anodenmaterials ein. An Stelle der Platinanode wurde eine Kohlenanode angebracht, da es sich zeigte, daß das Platin durch anodisch entstehendes Chlor zu stark angegriffen wurde. Als Elektrode benützte man nun eine Bogenlampenkohle, die sich bequem in das anodische Gasableitungsrohr einführen ließ.

Einige Schwierigkeit bot die Herstellung eines einwandfreien Kontaktes mit dem stromzuführenden Platindraht. Zuerst wollte ich die Verbindung dadurch bewerkstelligen, daß an dem Platindraht ein Gewinde geschnitten und dieses

[1]) Friedrich Ott, Dissertation **1911**, S. 15–19.

in ein in die Kohle zentrisch gebohrtes Loch eingeschraubt wurde. Der dadurch erzielte Kontakt war aber sehr schlecht und mußte oft repariert werden. Als nicht viel besser erwies sich der Kontakt, den man durch Verkitten des Platindrahtes mit der Kohle durch einen Brei von feinpulveriger Kohle und Zuckersyrup herstellte. Unter dem Einfluß der kräftigen Rotation der Anode nebst Zuleitung bröckelte der Kitt rasch ab. Am besten bewährte sich die folgende Anordnung: An den starken Zuleitungsdraht (Pt) schweißte man ein 5 cm langes dünnes Platindrähtchen an und wickelte das freie Ende fest um die Kohle herum.

Außer dieser geringfügigen Aenderung blieben sowohl der Apparat als die damit verbundenen Meßvorrichtungen (für Stromausbeute und Potentiale) die gleichen, wie sie früher von **Ott**[1] und **Fischer**[2] angewendet wurden. Während Ott und Fischer sich mit **einem** Vorschaltgefäß begnügten, das die elektrolytische Verbindung der Normal-Bezugs-Elektrode mit der Lösung herstellen mußte, war es in dem vorliegenden Fall nötig, das unvermittelte Zusammentreffen von n/10-Kaliumchloridlösung und alkoholischsalzsaurer Wolframlösung zu verhindern, da durch das Hineindiffundieren von Wasser aus der n/10-KCl-Lösung in den absoluten salzsauren Alkohol Störungen und Zersetzungen der Wolframlösung hätten eintreten können. Zu diesem Zwecke wurde folgende Anordnung von Zwischenschaltgefäßen gewählt:

Kalomel-Normalelektrode: n/10-KCl.

1. Gefäß: n/10-KCl.
2. Gefäß: verdünnte alkoholische Salzsäure, n/10-KCl.
3. Gefäß: verdünnte alkoholische Salzsäure, conzentrierte alkoholische Salzsäure
4. Gefäß: conzentrierte alkoholische Salzsäure

Hilfselektrode: conz. alkoholisch salzsaure Wolframlösung. Auf diese Weise verhinderte man also einen zu schroffen Unterschied in der Conzentration der Lösungen, den Zutritt von Wasser zur Wolframlösung und damit eine Zersetzung

[1]) Friedrich Ott, Dissertation **1911** München.
[2]) Hans Fischer, „ **1912** „

der letzteren. Die Gefäße 1 — 4 mußten natürlich hie und da frisch gefüllt werden, da eine Durchmischung sämtlicher Lösungen, wenn auch erst nach längerer Zeit, nicht zu vermeiden war. Das Potential der n/10-Kalomelektrode gegen die Wasserstoffelektrode wurde von Zeit zu Zeit kontrolliert. Es erwies sich auch nach dreimonatlichem Gebrauch nahezu unverändert, obwohl die Lösung durch Hineindiffundieren freier Salzsäure eine schwachsaure Reaktion angenommen hatte.

b) Vorversuche mit alkoholisch salzsaurer Wolframlösung.

Zunächst wollte ich mich über das allgemeine Verhalten des Elektrolyten bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturgraden orientieren. Die Untersuchungen ergaben sogleich, daß die Temperatur möglichst unter 20° C gehalten werden mußte, da sonst der Alkohol und die Salzsäure in zu großer Menge dampfförmig entweichen. Eine solch niedrige Temperatur läßt sich aber dauernd nur dann erreichen, wenn die Stromdichte niedrig ist. Meine Beobachtungen ergaben, daß bei den schon angegebenen Conzentrationen der Lösung ($^1/_5$-grammatomar) die Stromdichte nicht über 1 Ampère pro qdm steigen darf, da bei einer höheren Dichte die Kühlung mit laufendem Wasser nicht mehr genügt.

Zuerst wurde ein Versuch mit sehr hoher Stromdichte ausgeführt (2 Amp.), um evtl. den Angaben des Patentes der Wolfram-A.-G. entsprechend die Reduktion bis zu metallischem Wolfram durchzuführen. Als Kathode wurde ein dünnes Platindrähtchen von 0,75 qmm Querschnitt benützt. Als Anode diente ein in einer Pukal'schen Thonzelle befindlicher Kohlestab, während als Anodenflüssigkeit absolut alkoholische Salzsäure gebraucht wurde. Das Elektrolysiergefäß selbst war ein Glaszylinder, der behufs intensiverer Kühlung von laufendem Wasser umspült war.

Bei diesen Versuchen traten eigenartige Erscheinungen auf, die die Durchführung der Reduktion erschwerten und deshalb einem genaueren Studium unterzogen werden mußten.

Kurz nach dem Einschalten des Stromes (20—30 Volt äußere Spannung) trat ein langsames aber deutliches Zurückgehen der Stromstärke ein, bis schließlich das Ampèremeter auf 0 einstand. Da bei den hier angewendeten sehr schlecht leitenden Lösungen die elektrolytische Endosmose sehr kräftig ist, so könnte das Aufhören des Stromes allein durch die Ausleerung des Anodenzelleninhalts verursacht worden sein. Um dies zu prüfen, wurde die Anodenflüssigkeit erneuert; beim Wiedereinschalten des Stromes erfolgte momentan ein Ausschlag, der aber in kürzester Zeit wieder auf 0 zurückging. Die Ursache mußte also unbedingt in einer Veränderung der Kathodenoberfläche zu suchen sein. Es wurde deshalb die Kathode durch eine andere neue ersetzt, und man erhielt wieder einen ebenso kräftigen Stromdurchgang wie am Anfang. Dann traten wieder dieselben Erscheinungen wie bei der ersten Elektrolyse ein. Dieser Zustand wurde auch nicht durch Variieren der Stromstärke während des Versuches verändert. Immer war eine verhältnismäßig rasche Abnahme der Stromstärke zu konstatieren.

Bei flüchtiger Betrachtung des als Kathode benützten Platindrahtes ließ sich eine Veränderung seiner Oberfläche nicht feststellen: bei genauerer Untersuchung mit dem Mikroskop konnte aber beobachtet werden, daß der Draht von einem zusammenhängenden Ueberzug bedeckt war. Dieser war ein dünnes, leicht abzureibendes Häutchen von graublauem metallischem Aussehen, das bei vorsichtigem Erhitzen eine gelbe Farbe annahm, somit eine Wolframverbindung sein mußte. Metallisches Wolfram kann es nicht gewesen sein, denn dann wäre eine Abnahme der Stromstärke unmöglich gewesen, da das metallische Wolfram den Strom außerordentlich gut leitet. Leider war die Menge der abgeschiedenen Substanz zu gering, als daß durch eine Analyse die Zusammensetzung des Körpers ermittelt werden konnte. Es wurden daher besondere Versuche ausgeführt, um größere Mengen des abgeschiedenen Körpers zu gewinnen. Dazu wurde eine Platinelektrode von etwas größeren Dimensionen benützt, die vor und nach der Elektro-

lyse gewogen wurde; doch war die Menge des erhaltenen Niederschlags in zwei Fällen nach je 4 stündiger Elektrolyse nur 0,0006 gr. Beim Erhitzen des Niederschlags über der Flamme konnte man wieder die Gelbfärbung konstatieren, die beim Eintauchen in heiße Natronlauge verschwand. Auch der direkt erhaltene, also nicht oxydierte Niederschlag löst sich in heißer Natronlauge auf. Ein solcher Ueberzug auf der Kathode ließ sich nur auf kleinen Blechen von höchstens 1 qcm Oberfläche erzeugen; auf solchen Blechen abgeschieden hat er dann viel dunklere, fast schwarze, Färbung als auf Platindraht. Auf größeren Blechen, etwa bis zu 50 qcm Oberfläche, bildet sich der dunkle Niederschlag überhaupt nicht mehr. Dagegen trat im Elektrolyt zunächst der Blechoberfläche eine intensive Blaufärbung auf. Diese war bei kleinen Drähten, auf denen sich der nichtleitende Ueberzug absetzte, nicht zu beobachten.

Wie eine große Anzahl von Versuchen zeigte, ließ sich der Ueberzug am besten erhalten, wenn sehr dünne Drähte angewendet wurden, während bei dickeren nichts davon zu beobachten war. Auch auf Drahtnetzen und sehr dünnen Platinstreifen ließ sich trotz der größeren Oberfläche stets der Ueberzug erhalten.

Außer Platinkathoden benutze ich auch zu einem Versuch einen Nickeldraht von 0,15 qmm Querschnitt, der in einer Länge von 2 m auf ein Glasgestell aufgewickelt wurde und auf den man den Wolframniederschlag erzeugte. Durch Wägen, Auflösen und darauffolgendes elektrolytisches Ausscheiden des Nickels konnte man feststellen, daß nach $1^1/_2$-stündiger Elektrolyse und bei 0,8 Amp. Stromstärke nur ganz minimale Mengen des schwarzen Körpers entstanden waren.

Alle Versuche, die Menge des Niederschlags zu vergrößern, um eine quantitative Analyse ausführen zu können, schlugen leider fehl. Soviel ist aber sicher, daß der Niederschlag aus **Wolframoxyden** besteht. Seine Bildung kann wohl nur so erklärt werden, daß bei der Elektrolyse etwas Wasser aufgenommen wird, wodurch dann Wolframoxyde an der Kathode zur Ausscheidung gelangen. Der Niederschlag hat

die Eigenschaft, die weitere Reduktion der Wolframlösung zu verhindern. Seine Ausscheidung beispielsweise am Platindrahtnetz kann unter Umständen den gewünschten Verlauf des Reduktionsversuches vereiteln. Bei einigen solchen Reduktionen ist es sogar vorgekommen, das der als Diaphragma wirkende Ueberzug den Stromdurchgang überhaupt aufhob. In allen diesen Fällen mußte dann der Versuch unterbrochen und die Kathode mit heißer Alkalilauge vom Ueberzug befreit werden.

c) Systematische Versuche.

In dem vorliegenden Fall der Reduktion des Wolframhexachlorides in alkohol. salzsaurer Lösung ist die Möglichkeit einer rein elektrolytischen Reduktion nicht vorhanden, da, wie schon gesagt, das Chlorid nicht dissoziiert ist. Es wird also eine Reduktion nur durch den an der Kathode auftretenden Wasserstoff stattfinden können; deshalb durfte man erwarten, daß die Reduktion durch Anwendung geeigneten Kathodenmaterials einigermaßen beeinflußt werden konnte.

Um eine möglichst niedere Reduktionstufe zu erhalten, dürfte dasjenige Metall als Kathode vorzuziehen sein, das den Wasserstoff erst unter einem höheren Druck entweichen läßt. Nicht nur das Material der Kathode, sondern auch die Stromdichte hat einigermaßen Einfluß auf diesen Wasserstoffdruck.

Von den zur Verfügung stehenden Kathodenmaterialien, wie blankes Platin, platiniertes Platin, Blei und Quecksilber zeigen nur die beiden letzteren hohe Ueberspannung; das blanke Platin weist eine mäßige mit der Stromdichte steigende Ueberspannung auf, während am platinierten Platin die Ueberspannung bekanntlich sehr klein ist. Um aber die Verhältnisse bei der Reduktion genauer kennen zu lernen, wurden alle die genannten Materialien zu den Versuchen verwendet. Wie weiter unten noch geschildert werden soll, ergab sich dabei kein erheblicher Unterschied zwischen Platindrahtnetz, Blei und Quecksilber.

Ehe nun die systematischen Versuche selbst eingehend beschrieben werden sollen, mögen noch die allen Versuchen gemeinsamen Umstände kurz geschildert werden.

Was zunächst die Konzentration des Elektrolyten anbetrifft, so wurde sie überall da, wo es nicht besonders angegeben ist, zu $^1/_5$-grammatomar bezüglich Wolfram gewählt. Die gemessenen Potentiale sind Wasserstoffpotentiale, deren Vorzeichen sich nach dem neuerdings getroffenen Uebereinkommen auf das Metall beziehen. Die wirklich gegen die Kalomelelektrode gemessenen Spannungen sind in den Tabellen in einer eigenen Rubrik angegeben.

1. Versuche mit Platindrahtnetzkathode.

Das bei den Versuchen angewendete Platindrahtnetz hatte eine einseitige Oberfläche von 1 qdm. Variiert wurden nur die Stromstärke bezw. Dichte, während die anderen Bedingungen wie Temperatur, Konzentration etc. konstant blieben. Von diesen Versuchen seien nur zwei herausgegriffen, die bei einer Temperatur von 13° C mit 0,1 bezw. 0,8 Ampère Stromdichte durchgeführt wurden.

Tab. 1) $D_{100} = 0{,}1$ Ampère.

Zeit in Stunden	Eigenpotential		Kathodenpotential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
	direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
$^3/_4$	0,076	+0,412	0,192	+0,144	92,5	blaugrün
$1^1/_4$	0,058	+0,399	0,200	+0,136	82	
2	0,038	+0,374	0,219	+0,117	75	
$2^1/_2$	0,038	+0,374	0,238	+0,098	90,4	
3	0,019	+0,355	0,258	+0,078	91,9	intensiv blau
4	0,000	+0,336	0,277	+0,059	96,6	
5	0,019	+0,317	0,296	+0,040	100	
$5^1/_4$	0,038	+0,298	0,525	—0,189	54,3	
$6^3/_4$	0,315	+0,021	0,563	—0,227	44,1	
$7^3/_4$	0,334	+0,002	0,563	—0,227	28,2	dunkler blau
$8^3/_4$	0,353	—0,017	0,582	—0,246	16,2	grünlich blau
10	0,353	—0,017	0,582	—0,246	0	dunkles smaragdgrün
11	0,353	—0,017	0,579	—0,243	0	
12	0,362	—0,026	0,582	—0,246	0	

Tab. 2) $D_{100} = 0{,}8$ Ampère.

Zeit in Stunden	Eigenpotential		Kathoden-potential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
	direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
7m	0,524	+0,860	0,655	−0,319	81,2	blaugrün
1/2	0,134	+0,470	0,544	−0,208	70	
3/4	0,115	+0,451	0,694	−0,358	70	blau
1	0,238	+0,098	0,858	−0,522	19,3	
1 1/4	0,258	+0,078	0,800	−0,464	16,1	
1 3/4	0,277	+0,059	0,858	−0,522	14,5	grünblau
2	0,334	+0,002	0,858	−0,522	9,5	grün
2 1/2	0,334	+0,002	0,896	−0,560	7,0	
3 1/4	0,334	+0,002	0,896	−0,560	0,8	
3 3/4	0,353	−0,017	0,896	−0,560	5,0	Kathode vom
4 1/4	0,362	−0,026	0,896	−0,560	0	Ueberzug ger.

Aus den niederen Eigenpotentialen der Lösung, die zu Anfang des Versuches gemessen wurden, kann man ersehen, daß die Wolframverbindungen, denen das sechswertige Wolfram zugrunde liegt, keine starken Oxydationsmittel sind. Die Stromausbeuten sind lange Zeit bei beiden Versuchen sehr gut; ihr plötzliches Sinken dürfte in dem Moment eintreten, wo fast alles sechswertige Wolfram verbraucht ist. Die damit verbundene Steigerung des Kathodenpotentials ist natürlich auf das Entweichen größerer Wasserstoffmengen zurückzuführen.

Was dagegen das Eigenpotential der reduzierten Lösung anbelangt, so liegt dasselbe nahezu bei dem des Wasserstoffs: Es ist um 0,026 Volt negativer, also unedler. Welcher Stufe dieses Potential zukommt, wurde vorläufig nicht bestimmt.

Die letzte Rubrick der beiden Tabellen enthält u. a. Angaben über die Farbenänderung, die während der Elektrolyse eintraten. Es zeigte sich nach kurzem Elektrolysieren eine Grünfärbung, die auf eine Mischfarbe von Gelb (W^{VI}-Stufe) und Blau (W^{V}-Stufe) zurückzuführen ist. Nach längerer Elektrolysendauer geht die Färbung in eine intensiv blaue über, welche wohl der W^{V}-Stufe angehört. Diese blaue Färbung geht dann langsam, über eine mißfarbige Nuance, nach Grün über, das zuerst noch bläulich ist und gegen Ende der

Reduktion rein smaragdgrün erscheint. In dünnen Schichten zeigt die Lösung noch einen Stich ins Gelbe. Sämtliche Versuche mit Platindrahtnetzkathode ergaben in dieser Hinsicht dasselbe Resultat. Die Elektrolysendauer ist wegen der nach einiger Zeit sehr stark abnehmenden Stromausbeuten eine verhältnismäßig lange. Bei Anwendung von 0,1 Ampère ist zwar die Gesamtausbeute besser, doch dauert der Versuch sehr lange Zeit. Mit 0,8 Ampère ist die vollständige Reduktion schon in etwa $4^1/_4$ Stunden vollendet, sodaß also zur Reduktion die hohe Stromstärke vorteilhafter ist.

Die Ergebnisse der beiden Versuche wurden durch eine größere Anzahl von Kontrollversuchen bestätigt; es gelang dabei niemals weder ein negativeres Potential als — 0,026 Volt, noch eine andere Farbennuance der Wolframlösung zu erhalten. Die genauere Untersuchung der Lösung und die Bestimmung der Oxydationsstufe folgt in eigenen Abschnitten.

2. Versuche mit blankem Platinblech.

Obwohl vorauszusehen war, daß keine andere erheblich Reduktionswirkung eintritt, wurden einige Versuche auch mit Platinblech an Stelle des Platindrahtnetzes ausgeführt. Das Resultat war ein sehr merkwürdiges, insoferne als die Reduktion nur bis zur blauen Stufe ging.

Das kathodische Platinblech besaß eine einseitige Oberfläche von 46 qcm. Die bei den Versuchen ausgeführten Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 1) D_{100} = 0,1 Ampère u. 0,2 Ampère (T = 13°)

Zeit in Stunden	Amp.	Eigenpotential		Kathodenpotential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
		direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
10^m	0,1	0,076	+0,412	0,257	+0,079	18,5	blaugrün
$1^1/_4$		0,058	+0,394	0,296	+0,040	4,8	
über Nacht unterbrochen.							

Zeit in Stunden	Amp.	Eigenpotential direkt gem.	Eigenpotential auf H bezogen	Kathodenpotential direkt gem.	Kathodenpotential auf H bezogen	Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
1	0,2	0,058	+0,394	0,484	−0,148	66,3	
2		0,002	+0,338	0,523	−0,187	68,4	
3		0,000	+0,336	0,523	−0,187	70	
8		0,076	+0,260	0,523	−0,187	10	rein blau
			über Nacht unterbrochen.				
1	0,2	0,076	+0,260	0,635	−0,299	17,5	
2		0,076	+0,260	0,655	−0,319	16,5	
3		0,076	+0,260	0,711	−0,375	10	
4		0,076	+0,260	0,674	−0,338	34	Kathode vom
$4^1/_2$		0,076	+0,260	0,674	−0,338	20,2	Ueberzug
$5^1/_4$		0,076	+0,260	0,711	−0,375	3,4	befreit.

Tab. 2) D_{100} = 0,8 Ampère (obige Lösung verwendet).

Zeit in Stunden	Eigenpotential direkt gem.	Eigenpotential auf H bezogen	Kathodenpotential direkt gem.	Kathodenpotential auf H bezogen	Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
1	0,076	+0,260	0,730	−0,394	24,4	
4	0,076	+0,260	0,730	−0,394	17,3	
			über Nacht unterbrochen			
5^m	0,057	+0,279	0,769	−0,433	39,9	
$^1/_4$	0,038	+0,298	0,769	−0,433	21,5	
$^3/_4$	0,038	+0,298	0,800	−0,464	14,0	blau
$1^1/_4$	0,057	+0,279	0,800	−0,464	6,6	
$1^3/_4$	0,076	+0,260	0,800	−0,464	4,5	
$2^1/_4$	0,076	+0,260	0,800	−0,464	3,9	

Bei beiden Zusammenstellungen ist bemerkenswert, daß nicht nur die Reduktion bei der blauen Stufe stehen blieb, sondern auch daß die Stromausbeuten geringer sind als bei den vorhergehenden Versuchen. Besonders auffällig zeigt sich dies bei Anwendung niedriger Stromdichten, wobei die Stromausbeuten zu Beginn 18,5% betrugen und nach $1^1/_4$ Stunden nur mehr 4,8% waren. Nachdem der Versuch über Nacht unterbrochen wurde, trat bei 0,2 Ampère Stromdichte plötzlich

eine verhältnismäßig hohe Stromausbeute ein, die 3 Stunden lang anhielt. Nach einer abermaligen Unterbrechung über Nacht war die Stromausbeute nur mehr sehr klein.

Noch geringer sind die bei 0,8 Ampère Stromdichte erhaltenen Stromausbeuten. Da mit Platindrahtnetz viel höhere Ausbeuten gemessen wurden, dürfte dieses Verhalten wohl kaum anders zu erklären sein, als daß sich auf der Kathode ein Ueberzug abgeschieden hat, der als Diaphragma reduktionshemmend wirkt.

Zwar steht dies im Widerspruch mit den Resultaten der Vorversuche, die bei Anwendung großer Platinbleche keinen Ueberzug erkennen ließen; indessen ist es durchaus nicht ausgeschlossen, daß ein sehr dünner und daher unsichtbarer Ueberzug trotzdem vorhanden, weil andernfalls bei den genaueren Versuchen das Abklingen der Stromstärke nicht erklärbar wäre.

Die Bildung dieses Ueberzugs dürfte schon gleich bei Beginn des Stromdurchgangs vor sich gehen, da schon von Anfang an sehr kleine Stromausbeuten auftraten. Nachdem die Kathode in heiße Alkalilauge getaucht worden war, um einen eventl. vorhandenen Ueberzug zu entfernen, zeigte sich wohl ein geringes momentanes Ansteigen der Stromausbeute; doch war es nicht von Dauer. Im Gegensatz dazu muß angenommen werden, daß bei Anwendung des Platindrahtnetzes das Diaphragma nicht sofort gebildet wird; die Stromausbeuten, die hierbei erzielt wurden, ließen wenigstens diesen Schluß nicht zu.

Trotz $14^1/_2$-stündiger Elektrolyse ließ sich die Stromausbeute 0% nicht erreichen, obwohl, wie die konstanten Potentiale der Flüssigkeit und der Kathode zeigten, eine Veränderung der Lösung nicht mehr eintrat. Die Begründung dieses auffälligen Verhaltens ist wohl darin zu suchen, daß anodische Produkte aus der Thonzelle in den Kathodenraum herausdiffundierten und dort sofort wieder reduziert wurden.

Wie ein Vergleich der Lösungspotentiale dieses Versuches mit jenen der vorigen ergibt, sind dieselben um cca.

0,270 Volt positiver. Demzufolge kann die Reduktion nicht so weit gegangen sein, wie bei den Versuchen mit Platindrahtnetz und die erhaltene Lösung muß andere Eigenschaften aufweisen; die Farbe zeigt ja auch ein tiefes, sattes Blau, wie es allen Verbindungen der W^V-Stufe zukommt.

Es hat also den Anschein, als ob unter Anwendung von blanken Platinblech die Reduktion bei einer höheren Stufe stehen bliebe; doch kann dies nicht richtig sein, da die Wolframlösung das Wasserstoffpotential noch gar nicht erreicht hat. Es bleibt nur die Annahme übrig, daß der Kathodenüberzug daran schuld ist, insoferne er die Stromausbeute in solchem Grad herabdrückt, daß die von der Anode durch Diffusion in den Kathodenraum gelangenden höherwertigen Wolframverbindungen die Reduktion immer wieder rückgängig machen können.

3. Versuche mit platiniertem Platin.

Um festzustellen, ob durch Anwendung einer platinierten Platinkathode eine Aenderung in dem vorigen Versuchsresultat eintritt, wurden auch mit diesem Material mehrere Versuche ausgeführt. Die benützte Kathode hatte eine einseitige Oberfläche von 50 qcm. Die Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tab. 1) $D_{100} = 0{,}2 — 0{,}4 — 0{,}8$ Ampère. ($T = 13^0$).

Zeit in Stunden	Amp.	Eigenpotential direkt gem.	Eigenpotential auf H bezogen	Kathoden-potential direkt gem.	Kathoden-potential auf H bezogen	Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
1¼	0,2	0,076	+0,412	0,201	+0,315	97,0	
2¼		0,038	+0,374	0,238	+0,098	94,3	
4¼		0,038	+0,298	0,238	+0,098	74,3	
über Nacht unterbrochen.							
1		0,002	+0,334	0,276	+0,060	58,8	
2¼		0,059	+0,277	0,296	+0,040	39,1	
3¼		0,059	+0,277	0,296	+0,040	21,5	
5¾		0,059	+0,277	0,296	+0,040	10,0	
über Nacht unterbrochen							

Zeit in Stunden	Amp.	Eigenpotential		Kathoden-potential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
		direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
1 1/2		0,076	+0,260	0,315	+0,021	44,4	rein blau
2 1/2		0,076	+0,260	0,296	+0,040	20,9	
3 1/2		0,076	+0,260	0,276	+0,060	14,4	
4 1/4		0,076	+0,260	0,296	+0,040	3,9	
5		0,076	+0,260	0,296	+0,040	2,0	
über Nacht unterbrochen.							
3/4	0,4	0,076	+0,260	0,296	+0,040	22,9	
1 1/2		0,095	+0,241	0,315	+0,021	23,9	
2 1/4		0,057	+0,279	0,334	+0,002	1,0	
3		0,076	+0,026	0,315	+0,021	2,0	blau
4	0,8	0,076	+0,260	0,353	−0,017	1,3	
6		0,076	+0,260	0,353	−0,017	0	

Die Reduktionsstufe, die mit dem platinierten Platinblech erreicht wird, ist also die gleiche wie vorhin; denn das Potential der elektrolysierten Wolframlösung beträgt in beiden Fällen +0,26 Volt. Man darf aber nicht daraus schließen wollen, daß das platinierte Platin dieselbe Reduktionswirkung ausübt, wie das blanke Platinblech. Bei letzterem wäre die Reduktion sicher viel weiter gegangen, wenn das Diaphragma nicht entstanden wäre. Es geht das schon aus dem Kathodenpotential hervor, das bei dem Versuch mit platiniertem Platin näher bei dem Wasserstoffpotential liegt, während es an der blanken Elektrode sehr viel negativer war.

Zu Anfang der Elektrolyse und bei einer Stromdichte von 0,2 Amp., ist die Stromausbeute sehr hoch und erreicht dieselben Werte wie bei den Versuchen mit Platindrahtnetz. Doch nimmt sie gegenüber diesem Versuch mit der Dauer der Elektrolyse sehr viel rascher ab.

4. Versuche mit Bleikathode.

Eine weitgehendere Reduktion wurde erwartet bei der Verwendung einer Bleikathode, da Blei gegenüber Wasserstoff eine erheblich größere Ueberspannung aufweist als Platin.

Als man jedoch zur Ausführung des Versuches schritt, erhielt man vorerst kein brauchbares Resultat, und zwar deswegen, weil das Blei trotz Stromschlusses kathodisch aufgelöst wurde. Das dabei auftretende Bleichlorid bedeckt die Kathode in kurzer Zeit so vollständig, daß der Stromdurchgang aufhört. Auch ohne Stromdurchgang ist das Blei schon befähigt Wolframhexachlorid zu reduzieren, wobei sich auf dem Bleiblech Chlorblei in festem Zustand abscheidet. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei nicht wesentlich und geht nur etwas in Grün über.

Damit die Elektrolyse mit Erfolg durchgeführt werden konnte, mußte die Wolframlösung vor Anwendung der Bleikathode durch Platindrahtnetz soweit „vorreduziert" werden, bis sich das Potential —0,017 bis —0,03 eingestellt hatte. Unter diesen Bedingungen trat beim darauffolgenden Einsetzen der Bleikathode eine Chloridabscheidung nicht mehr ein. Diese „Vorelektrolyse" wurde bei allen folgenden Versuchen (mit Bleikathode) vorgenommen und mit 0,8 Ampère Stromdichte durchgeführt.

Die Oberfläche der verwendeten Bleikathode betrug 0,5 qdm. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tab. 1) $D_{100} = 0{,}8$ Ampère. ($T = 13°$)

Zeit in Stunden	Eigenpotential direkt gem.	Eigenpotential auf H bezogen	Kathodenpotential direkt gem.	Kathodenpotential auf H bezogen	Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
—	0,419	−0,089	—	—	—	Ausgangspotential
1/4	0,419	−0,089	1,07	−0,740	22,0	Blei eingesetzt
3/4	0,419	−0,089	1,01	−0,680	9,0	
1	0,419	−0,089	0,984	−0,654	6,0	Farbe unverändert grün
1 1/2	0,419	−0,089	0,889	−0,559	5,5	
2	0,419	−0,089	0,965	−0,635	6,0	
2 1/4	0,419	−0,089	0,965	−0,635	5,5	
2 3/4	0,419	−0,089	0,984	−0,654	3,8	

Bei der vorausgehenden Vorreduktion mit Platindrahtnetz wurde ein viel tieferes Eigenpotential der Lösung er-

reicht, als bei den analogen früheren Versuchen; auch konnte man keine dunkle Abscheidung auf der Kathode und die damit verbundenen Diaphragmawirkungen konstatieren. Es dürfte dies auch der Grund sein, daß das niedrigere Potential von —0,089 Volt erreicht wurde, während früher immer —0,029 Volt erhalten wurden.

Die Vorelektrolyse war in knapp 4 Stunden vollendet, ohne daß die Kathode ein einziges Mal gereinigt worden wäre. Auch bei allen ferneren Elektrolysen zeigte sich ein störender Kathodenüberzug nicht mehr, obwohl noch eine große Anzahl von Versuchen mit demselben Ausgangsmaterial und Platindrahtnetzelektrode ausgeführt wurden. Leider ließen sich keine Anhaltspunkte für die Erklärung dieser Tatsache auffinden.

Was nun die eigentliche Elektrolyse mit Bleikathode betrifft, so verlief sie überraschenderweise ergebnislos in soferne, als durch die Bleikathode eine weitere Reduktion nicht mehr eintrat. Zwar wurde anfänglich immer noch eine gewisse Stromausbeute festgestellt, doch dürfte sich dieselbe durch Diffusionswirkungen von der Anode her erklären. Das Eigenpotential zeigte wenigstens eine Veränderung der Lösung nicht an, obgleich ihre Farbe scheinbar intensiver wurde.

Als neue auffällige Erscheinung trat die Abscheidung eines grünen krystallisierten Köpers ein, über welchem in einem späteren Abschnitt noch Näheres berichtet werden soll.

Die auffallende Zunahme des Kathodenpotentials ist wohl dadurch veranlaßt, daß im Laufe der Elektrolyse eine Aufrauhung der Bleielektrode eingetreten ist, womit bekanntlich ein Sinken der Ueberspannung verknüpft ist.

Bezüglich des Zeitpunktes, an dem der Kathodenwechsel ausgeführt werden durfte, ohne daß dabei eine Auflösung des Bleies eintrat, gaben einige kleine Versuche näheren Aufschluß. Es stellte sich heraus, daß die Bleikathode schon eingesetzt werden konnte, wenn die Lösung ein Potential von +0,26 Volt angenommen hatte, eine Zahl, die ungefähr dem Eintreten der ersten Grünfärbung entspricht.

Infolge des raschen Verlaufs der Reduktion war es möglich, bedeutend höhere Stromdichten anzuwenden, ohne das eine erhebliche Erwärmung auftrat. Ueber einen solchen Versuch mit 1,6 Ampère Stromdichte orientiert folgende Tabelle.

Tab. 2) D_{100} = 1,6 Ampère. (T = 15°).

Zeit in Stunden	Eigenpotential		Kathoden-potential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
	direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
—	0,425	−0,089	—	—	—	Ausgangspotential
1/4	0,425	−0,089	1,113	−0,772	46,5	
3/4	0,425	−0,089	1,113	−0,772	25,0	
1 1/4	0,437	−0,101	1,051	−0,715	16,0	
1 3/4	0,437	−0,101	0,976	−0,630	13,0	
2 1/4	0,437	−0,101	0,976	−0.630	6,4	
2 3/4	0,437	−0,101	0,976	−0,630	0	

Das bei diesem Versuch erhaltene Eigenpotential von —0,101 Volt ist das tiefste, welches bei allen diesen Reduktionen erreicht wurde. Auch bei vollkommen gleichartigen Wiederholungen des Versuches waren die Potentiale stets höher und bewegten sich höchstens um —0,09 Volt. Trotzdem ist die Lösung bezüglich der Farbe unverändert geblieben.

Das auffallendste Resultat der Versuche mit Bleikathode ist also das, daß diese trotz der hohen Ueberspannung des Bleies eine tiefere Stufe als die auch am Platindrahtnetz erreichte, nicht lieferte.

5. Versuche mit Quecksilberkathode.

Daß eine höhere Ueberspannung keinen Einfluß hat auf die Stufe der Reduktion des Wolframs, lehrten auch die Versuche, bei welchen Quecksilber als Kathode verwendet wurde. Bei denselben mußte der verwendete Apparat eine kleine Abänderung erfahren. Die Stromzuführung zur Kathode geschah durch einen langen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht; diese Röhre war durch das für die Gasableitung

verwendete T-Rohr geführt. Außerdem reichte bis dicht an die Oberfläche des Quecksilbers ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr, das die elektrolytische Verbindung mit der Bezugselektrode zwecks Messung des Kathodenpotentials herstellte. Die Oberfläche der Quecksilberkathode betrug 28,3 qcm.

Als versuchsweise eine höhere Stromdichte verwendet wurde, war die dadurch hervorgerufene Temperatursteigerung verhältnismäßig gering, sodaß die Elektrolysen mit bedeutend höheren Stromdichten durchgeführt werden konnten: 2,8 bezw. 1,4 Ampère. Die Messungen, die während der Elektrolyse mit 2,8 Ampère angestellt wurden, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tab. 1) D_{100} = 2,8 Ampère (T = 15°).

Zeit in Stunden	Eigenpotential		Kathodenpotential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
	direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
1/2	0,356	−0.020	1,165	−0,829	3,4	gelbgrün
1 1/2	0,405	−0,069	1,212	−0,876	0	gelbgrün
2 1/4	0,415	−0,079	1,165	−0,829	0	gelbgrün

Die Reduktion bis zur Erreichung eines Potentials von —0,079 Volt war infolge der hohen Stromstärke schnell beendet, und schon nach 1/2 Stunde betrug die Stromausbeute nur noch 3,4%. Leider war es nicht möglich bei diesem Versuch die anfänglichen Ausbeuten festzustellen; doch dürften dieselben sehr gut sein, da die Gasentwicklung erst nach etwa 1/4 Stunde einsetzte. Um beim nächsten Versuch auch die anfänglichen Stromausbeuten messen zu können, wurde eine niedrigere Stromdichte gewählt. Ueber diesen Versuch orientiert folgende Zusammenstellung:

Tab. 2) $D_{100} = 1{,}4$ Ampère ($T = 15^0$).

Zeit in Stunden	Eigenpotential		Kathodenpotential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
	direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
1¼	0,006	+0,330	0,791	−0,455	66,4	blau
1¾	0,046	+0,290	0,872	−0,536	22,2	
2¼	0,076	+0,260	0,872	−0,536	9,0	
2½	0,043	+0,283	0,918	−0,583	7,7	
3	0,128	+0,208	0,918	−0,582	10,3	
3¾	0,246	+0,090	0,949	−0,610	7,5	blaugrün
4½	0,276	+0,060	0,982	−0,646	5,0	
5¼	0,306	+0,030	1,013	−0,677	0	
6	0,348	−0,012	0,969	−0,633	2,9	gelbgrün
6½	0,370	−0,034	0,969	−0,633	1,7	
über Nacht unterbrochen.						
½	0,386	−0,050	0,975	−0,639	9,3	
1½	0,405	−0,069	0,975	−0,639	0	

Die unregelmäßigen Potentiale an der Kathode bieten nichts Auffälliges dar, da Quecksilber in diesen Fällen immer ein derartiges Verhalten aufweist. Während die Stromausbeuten anfangs recht gut sind, fallen sie bald rasch ab und zeigen gegen das Ende nicht die gewohnte gleichmäßige Abnahme, sondern schwanken auf und ab, ein Umstand, der vielleicht darin seinen Grund hat, daß von dem Quecksilber Wasserstoff an der Oberfläche zurückgehalten wird, sodaß er nicht regelmäßig zur Entwicklung gelangt.

Bei einem Vergleich beider Tabellen zeigt sich deutlich ein ganz außerordentlich großer Einfluß der Stromdichte auf die Dauer des Versuchs. Während bei einer Stromdichte von nur 1,4 Ampère der Prozeß 8 Stunden benötigt, braucht man bei einer Dichte von 2,8 Ampère nur etwa 2 Stunden. Das Verhältnis der Ampèrestunden (2 : 1) ist in diesem Fall das umgekehrte der Zeiten. Es folgt daraus, daß man Wolframhexachlorid am rationellsten, d. h. in kürzester Zeit bei gleichzeitig bester Stromausbeute zur tiefsten erreichbaren Stufe reduziert, wenn man mit einer Quecksilberkathode bei möglichst hoher Stromdichte elektrolysiert.

Die Resultate waren auch bei einigen weiteren Versuchen mit Quecksilberkathode vollkommen die gleichen, denn es ließ sich nur die grüne Stufe erreichen.

d) Versuche bei veränderten Konzentrationsbedingungen.

Um festzustellen, welchen Einfluß die Konzentration der vorhandenen Substanzen auf die Stromausbeute und Potentiale während der Elektrolyse ausüben, wurden drei Versuche ausgeführt.

Zum **ersten** Versuch benützte man einen Elektrolyten, der wie bisher 12 gr Wolframhexachlorid enthielt; das Lösungsmittel bildete jedoch eine Mischung von 40 ccm absolut alkoholische 3 fach normaler Salzsäure und 130 ccm absoluten Alkohol, sodaß eine $^3/_4$-normale alkoholische Salzsäure entstand.

Beim **zweiten** Versuch dagegen blieb die Konzentration der alkoholischen Salzsäure unverändert, also 3 fach normal, wogegen die des Wolframchlorides erheblich verändert wurde. Zur Auflösung gelangten davon 26 gr, also etwas mehr als doppelt soviel wie beim vorigen Versuch.

Der **dritte** Versuch wurde ausgeführt mit den gewöhnlichen Konzentrationen des Wolframs und der Salzsäure; doch wurde statt des absoluten Alkohols ein solcher von 95% benützt. Bei einigen qualitativen Versuchen konnte man nämlich die Beobachtung machen, daß geringe Wassermengen in der alkoholisch salzsauren Wolframhexachloridlösung erst nach langer Zeit eine Fällung verursachen, während welcher eine vollkommene Reduktion längst beendet war.

Die Resultate der erwähnten drei Versuche sind in den folgenden Tabellen angegeben:

Tab. 1) Katholyt: $^3/_4$-normale Salzsäure (T = 13°).

Zeit in Stunden	Amp.	Eigenpotential		Kahtoden-potential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
		direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
$^1/_2$	0,8	0,176	+0,160	—	—	87,1	blaugrün
$^3/_4$		0,220	+0,116	—	—	60,0	
1	0,6	0,220	+0,116	—	—	41,4	
$1^3/_4$		0,372	−0,036	—	—	26,0	
2	0,5	0,372	−0,036	—	—	14,0	gelbgrün
$2^1/_2$		0,425	−0,089	1,254	−0,918	75,0	*)
3	0,25	0,425	−0,089	1,236	−0,900	58,0	
4		0,425	−0,089	1,206	−0,870	41,0	

Der mit Platindrahtnetz begonnene und nach $2^1/_2$ Stunden mit Bleikathode*) weitergeführte Versuch zeigt einige bemerkenswerte Erscheinungen. Zuerst fällt wohl auf, daß die Stromstärke allmählich absinkt. Diese Tatsache dürfte sich dadurch erklären lassen, daß infolge der Wanderung von Chlorionen zur Anode in der verhältnismäßig verdünnten Salzsäure bald eine Verarmung an HCl und damit eine Erhöhung des elektrolytischen Widerstandes eintritt. Während nämlich zu Beginn eine Spannung von 40 Volt genügte, um 0,8 Ampère zu erzielen, mußte am Schluß eine Spannung von 60 Volt angelegt werden, um nur 0,25 Ampère zu erhalten. Dafür, daß der Grund für diesen höheren Widerstand nicht in der Tonzelle und ihrem Inhalt, oder in einem Ueberzug auf der Kathode zu suchen ist, wie man möglicherweise glauben könnte, wurde der Beweis durch Auswechseln der Tonzelle, bezw. Reinigung der Kathode erbracht.

Ein anderer auffallender Umstand ist der, daß cca. 2 Stunden nach dem Einsetzen der Bleikathode trotz der Konstanz des Lösungspotentials immer noch Stromausbeute vorhanden ist. Es mag dies daran liegen, daß bei der Elektrolyse eine ausnehmend starke Wanderung der Anodenflüssigkeit stattfand, wodurch Material (der Reduktion noch zugänglich) kontinuierlich in den Kathodenraum eingeführt wurde.

Tab. 2) Elektrolyt: 26 gr Wolframhexachlorid; Lösung = 1/3-grammatomar bez. Wolfram. D_{100} = 1,6 Ampère. (T = 15°).

Zeit in Stunden	Eigenpotential		Kathodenpotential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
	direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
1/4	0,053	+0,283	0,633	−0,297	94,4	tief orange
1/2	0,082	+0,254	0,595	−0,259	89,3	
1	0,120	+0,216	0,652	−0,316	90,3	tief blau
1 1/2	0,310	+0,026	0,899	−0,563	66,6	
2	0,332	+0,004	0,937	−0,601	39,9	
2 1/2	0,386	−0,050	0,994	−0,568	33,9	gelbgrün
3 1/2	0,408	−0,072	0,956	−0,620	15,0	braungrün
4 1/4	0,414	−0,078	0,976	−0,640	6,4	
4 3/4	0,414	−0,078	0,994	−0,658	0	

Der Versuch verlief sehr regelmäßig und zwar mit durchwegs guten Ausbeuten. Gemäß der größeren Menge Wolfram waren die Farben der einzelnen Stufen sehr intensiv.

Tab. 3) Versuch mit 95%igem Alkohol D_{100} = 0,8 bezw. 1,6 Ampére. (T = 15°)

Zeit in Stunden	Amp.	Eigenpotential		Kathodenpotential		Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
		direkt gem.	auf H bezogen	direkt gem.	auf H bezogen		
3/4	0,8	0,158	+0,178	0,418	−0,082	92,3	blau
2		0,206	+0,130	0,559	−0,223	55,4	
2 3/4		0,243	+0,093	0,570	−0,240	27,7	
4 1/2		0,321	+0,025	0,741	−0,405	23,4	
5 1/4		0,384	−0,048	0,744	−0,408	10,9	
6		0,398	−0,062	0,735	−0,309	3,6	
7 1/4		0,398	−0,062	0,791	−0,455	3,0	
über Nacht unterbrochen.							
1/2		0,240	+0,096	0,663	−0,327	11,3	
1		0,276	+0,060	0,679	−0,343	7,1	
1 1/2		0,311	+0,025	0,766	−0,430	7,1	
3		0,344	−0,008	0,766	−0,430	6,6	blau
4		0,367	−0,031	0,775	−0,449	0,9	grünlichblau

Zeit in Stunden	Amp.	Eigenpotential direkt gem.	Eigenpotential auf H bezogen	Kathodenpotential direkt gem.	Kathodenpotential auf H bezogen	Strom-Ausbeute %	Bemerkungen
$4^1/_2$	1,6	0,390	−0,054	1,005	−0,669	71,2	**Bleikathode**
$5^1/_4$		0,405	−0,069	1,098	−0,762	44,7	
$6^1/_2$		0,424	−0,088	1,146	−0,810	33,3	
7		0,424	−0,088	1,165	−0,829	20,4	
$7^1/_4$		0,433	−0,097	1,155	−0,819	16,3	
$7^3/_4$		0,433	−0,097	1,165	−0,829	14,8	gelbgrün
8		0,433	−0,097	1,212	−0,876	12,4	
							Versuch abgebrochen.

Dieser Versuch wurde zuerst mit Platinkathode begonnen und dann mit Bleikathode weitergeführt. Dabei konnte man einige bemerkenswerte Erscheinungen beobachten, die sich auch aus der Tabelle erkennen lassen.

Nach dem Einschalten dauerte es cca. 8 Minuten bis die Lösung die blaue Farbe angenommen hatte, die entgegen den früheren Versuchen mit **absolutem** Alkohol, von einer viel größeren Intensität war. Ich führe diesen Umstand darauf zurück, daß bei Gegenwart geringer Spuren von Wasser der Alkohol im Stande ist, für sich Wolframhexachlorid zu reduzieren, wobei er natürlich in Aldehyd übergehen muß. In der Tat war nach der Elektrolyse ein starker Aldehydgeruch an der Kathodenflüssigkeit wahrzunehmen.

Gleichfalls auf die Wirkung des Wassers zurückführen möchte ich die Erscheinung, daß die Lösung immer noch blaue Färbung besaß, trotzdem schon das der grünen Stufe entsprechende Potential vorhanden war. Es scheint, daß bei Anwesenheit von Wasser die W^V-Jonen besonders intensive Farbe haben.

Wie bei dem ersten der drei Versuche trat hier, wenn auch aus anderen Gründen, eine deutliche Erhöhung des Widerstandes ein. Da die Vermutung nahe lag, es möchte die Pukaltonzelle durch feinste Teilchen eines eventl. vorhandenen Niederschlags von Wolframpentoxydhydrat verstopft worden sein, wurde eine Auswechselung der Tonzelle samt Inhalt vorgenommen. In der Tat ließen sich die ursprüng-

lichen Stromverhältnisse wieder herstellen.

Zu bemerken ist noch, daß trotz des konstanten Lösungspotentials immer noch Stromausbeuten zu messen waren, die auf dieselbe Weise wie bei Versuch 1) erklärt werden können.

Ein Vergleich des Reduktionsproduktes der drei Versuche untereinander zeigt, daß wesentliche Verschiedenheiten nicht vorhanden sind. Daß das Potential der Lösung nicht vollständig gleich ist, spielt keine große Rolle. Gegenüber den Lösungen die durch frühere Versuche erhalten wurden, zeigen sie ebenfalls keine Unterschiede, sodaß deutlich erwiesen ist, daß die Konzentrationsänderungen auf die Beschaffenheit und Stufe der reduzierten Lösung ohne wesentlichen Einfluß gewesen sind.

e) Versuche mit wässerig-alkohol. red. Lösungen.

Da sich aus theoretischen Gründen ergibt, daß die niederen Stufen höherwertiger Metalle durch Wasser keiner hydrolytischen Zersetzung anheimfallen, versuchte ich in mehreren Experimenten durch Verdünnen der schon reduzierten Lösung mit Wasser oder wässeriger Salzsäure einen Elektrolyten zu bekommen, der nur Wolframionen enthält und demnach einer eigentlichen elektrolytischen Reduktion zugängig sein muß. Im Voraus sei jedoch bemerkt, daß sich dies nicht verwirklichen ließ.

Die zu diesem Zweck unternommenen Versuche haben folgendes ergeben:

Beim **ersten** Versuch wurde die durch Reduktion mit Platindrahtnetz oder mit Bleielektrode erhaltene grüne Lösung mit dem vierten Teil ihres Volumens Wasser verdünnt, und der Elektrolyse unterworfen; es zeigte sich aber, daß während ihrer ganzen Dauer die Stromausbeute 0% betrug (Bleikathode). Nach ungefähr 1½ Stunden trat eine grünlichbraune Fällung ein, die die Poren der Anodenzelle verstopfte, sodaß ein Rückgang der Stromstärke erfolgte. Eine Erneuerung der Tonzelle hatte aber keinen bleibenden Erfolg, da schon nach kurzer Zeit wieder die gleiche Erscheinung auftrat.

Was das Potential der Lösung anbetrifft, so blieb es lange Zeit auf der Höhe von —0,087 bis 0,090 Volt; erst nach etwa 3 Stunden sank es auf 0,010 bezw. 0,008 Volt; man könnte fast behaupten, daß dies nur ein Wasserstoffpotential ist; denn das meiste Wolfram war ja ausgefallen. Eine weitere Reduktion hat also bei diesem Versuch nicht stattgefunden. Auf den bei dem Versuch abgeschiedenen grünbraunen Körper soll später noch einmal zurückgekommen werden. Auch die Stromausbeute von 0% beweist in der Tat, daß eine Reduktion vollständig ausblieb.

Beim **zweiten** Versuch wurde die Verdünnung der reduzierten alkoholischen Wolframlösung mit verdünnter Salzsäure anstatt mit Wasser vorgenommen. Die Stromstärke war diesmal konstant und betrug für die Dauer des Versuchs 0,8 Ampère. Das Lösungspotential sank rasch von 0,087 Volt auf 0,0 Volt herab, veränderte sich dann aber nicht mehr weiter. Ebenso konstant war das Kathodenpotential: —0,667 Volt.

Sowohl die Konstanz der Potentiale wie die Stromausbeute von 0% zeigen, daß auch in diesem Fall keine weitere Reduktion stattgefunden hat. Der Versuch wurde nach 2 Stunden abgebrochen, da sich ein dicker, tiefdunkler Niederschlag, dessen Nuance nicht genau deffiniert werden kann, abgeschieden hatte.

Ein **dritter** Versuch endlich sollte Aufschluß geben über die Verhältnisse, die durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Wolframs bedingt werden. Einige Vorversuche ergaben nämlich, daß die reduzierte grüne Lösung mit konz. Salzsäure in jedem Verhältnis gemischt werden kann, ohne das selbst nach längerer Zeit ein Niederschlag ausfällt.

Die Leitfähigkeit der so mit konz. Salzsäure verdünnten Lösung ist bedeutend besser, sodaß die Stromdichten wesentlich erhöht werden konnten, ohne daß zu starke Erwärmung auftrat. Aber auch hier waren die Stromausbeuten konstant 0%. Das Potential der Lösung sank von 0,087 Volt auf 0,022 Volt herab und veränderte sich nicht mehr. Diese

Resultate zeigen deutlich, daß die weitere Reduktion der „vorreduzierten" Wolframlösung unmöglich ist und daß die Reduktion nur bis zur grünen Stufe gelingt. Wie sich übrigens bei der Ausführung dieser Versuche ergeben hat, ist die in der alkoholisch salzsauren Lösung enthaltene Stufe des Wolframs noch nicht genügend tief, als daß die Hydrolyse ausbleibt.

f) Zusammenfassung.

Ein Ueberblick über die Resultate der bisher beschriebenen systematischen Versuche mit alkoholisch salzsaurer Hexachloridlösung lehrt, daß im wesentlichen nur **zwei** Reduktionsprodukte erhalten wurden: Eine **blaue** Lösung vom Potential +0,260 Volt und eine **grüne** vom Potential −0,087 bezw. 0,09 Volt. Der Einfluß des Kathodenpotentials und damit des Materials, aus dem die Kathode bestand, machte sich nur bei der Elektrolyse mit Platinblech und platiniertem Platin geltend, indem mit diesen Kathoden nur die blaue Lösung erhalten wurde. Die anderen Kathoden jedoch bewirkten eine Reduktion zu grünen Lösungen, die sich in keinem Fall wesentlich voneinander unterschieden. Ebensowenig wurde die Art des Reduktionsproduktes durch eine Veränderung der Konzentration der einzelnen Lösungsbestandteile beeinflußt.

Nur die Geschwindigkeit der Reduktion zeigte sich in manchen Fällen abhängig von der Stromdichte sowohl, wie vom Kathodenmaterial. Quecksilber z. B. gestattete bei einer Stromdichte von 2,8 Ampère die Reduktion zur grünen Lösung in der geringen Zeit von $2^1/_2$ Stunden, während mit Platindrahtnetz bei einer Stromdichte von 0,8 Ampère $4^1/_2$ Stunden erforderlich waren.

Die Untersuchung des Endproduktes, die Bestimmung der Wertigkeit des gelösten Wolframs und Versuche aus den Lösungen feste Körper darzustellen, folgen in den nächsten Abschnitten.

B. Untersuchung der bei den Reduktionen erhaltenen Substanzen.

a) Lösungen.

Zur einfacheren Unterscheidung der beiden Lösungen, welche bei der elektrolytischen Reduktion erhalten wurden, möchte ich vorläufig die eine als die blaue, die andere als die grüne Lösung bezeichnen.

1. Blaue Lösung.

Verhalten gegen Wasser.

Die blaue Lösung ist an trockener Luft vollkommen beständig; beim Stehen an feuchter Luft aber trat eine allmähliche Fällung von blauem wasserhaltigem Oxyd ein, das sich in großen Flocken zu Boden setzte. Eine Flüssigkeitsmenge von etwa 150 ccm war, an freier Luft stehend, in längstens 2 Tagen vollständig zersetzt; jedoch blieb eine Spur Wolfram noch in Lösung. Die Fällung des blauen Oxyds, die bei minimalen Mengen von Feuchtigkeit, wie sie in der Luft enthalten sind, langsam eintritt, läßt sich natürlich durch Zugabe einer größeren Wassermenge augenblicklich erzielen.

Verhalten gegen Alkalien.

Der blaue Niederschlag hat die Eigenschaft, sich in Alkalien und Ammoniak zu einer mißfarbigen, schwach rötlich gefärbten Flüssigkeit aufzulösen; diese Lösung ist äußerst leicht oxydierbar; denn sie scheidet bei Zugabe von Mineralsäuren Wolframsäurehydrat aus, selbst dann, wenn die alkalische Lösung ganz frisch bereitet und fast unmittelbar darauf gefällt wurde.

Versetzt man jedoch die blaue reduzierte Lösung direkt mit Natronlauge, so bildet sich kein blauer Niederschlag, sondern es tritt vielmehr eine rötliche Trübung auf, die sich bei Anwendung eines Ueberschusses von Natronlauge wieder zur gleichen Flüssigkeit wie oben löst.

2. Grüne Lösung.

Interessanter und wichtiger als die Eigenschaften der blauen Lösung, sind die der grünen, da es sich um eine tiefere Reduktionsstufe des Wolframs handeln muß.

Verhalten gegen Wasser.

Auffallend war vor allem das Verhalten der grünen Lösung nach Zugabe von viel Wasser. Es trat keine ausgesprochene Fällung ein, sondern nur eine schwache Trübung; erst nach 4 Stunden bildete sich ein grobflockiger, wasserhaltiger Niederschlag von bräunlich grüner Farbe. Eine vollständige Ausscheidung des Wolframs trat dadurch aber nicht ein. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit besaß daher noch eine schwachgrünliche Färbung. Der Niederschlag selbst stellte nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether eine schleimige Substanz dar, die im lufttrockenen Zustand ein schwarzgrünes Ausehen hatte. An der Luft war sie bei gewöhnlicher Temperatur beständig, durch Erhitzen auf nur 50° C aber änderte sich ihre Farbe zuerst in blau und nahm schließlich die der Wolframsäure an; dabei konnte das Auftreten von Wasser-, Salzsäure- und Alkoholdämpfen konstatiert werden. Aehnlich verhielt sich die grünbraune Substanz beim Erhitzen im Sublimierröhrchen, jedoch bildete sich dabei nicht gelbes, sondern leuchtendblaues Oxyd, das erst bei weiterem Glühen an der Luft in gelbes Wolframtrioxyd überging.

Versuche, die grüne Lösung zu Reduktionen zu verwenden, mußten leider unterbleiben, da schon geringe Spuren von Wasser oder wässerigen Lösungen, wie oben gezeigt, tiefgreifende Zersetzungen hervorriefen.

Es war nun wichtig, die in der reduzierten Lösung enthaltene Wolframverbindung in festem Zustand zur Abscheidung zu bringen. Bei den Versuchen dieses Ziel zu erreichen, war es unbedingt nötig, Oxydationswirkungen des Luftsauerstoffs durch Anwendung indifferenter Gase zu vermeiden.

Bei einem ersten Versuch wurde auf folgende Weise verfahren. Der grüne reduzierte Elektrolyt wurde in einen

Fraktionierkolben gebracht, und im Kohlensäurestrom, unter Hindurchleiten dieses Gases durch die Flüssigkeit, abgedampft; gleichzeitig wurde dabei evakuiert. Die bei etwa 80° C siedende Flüssigkeit blieb anfangs unverändert grün; kurz vor Erreichung des Trockenzustandes jedoch färbte sie sich zuerst braun, dann blau, sodaß unbedingt Oxydation stattgefunden haben mußte. Der Grund dafür dürfte in einem minimalen Sauerstoffgehalt der verwendeten Gase (CO_2 und H_2) zu suchen sein. Die blaue Lösung lieferte nach vollständigem Eindampfen einen blauschillernden blasigen Körper, der nach dem Trocknen leicht zu pulverisieren war und stark Salzsäuredämpfe abgab. Durch rasches Einkochen der grünen Lösung in einem Erlenmeyerkolben, der durch ein Bunsenventil von der Luft abgeschlossen war, erhielt man keinen blauen, sondern einen grünen Rückstand. Diese Substanz ging nach etwa 2 Tagen in den oben erwähnten blauen Körper über. Dagegen war er in einer Salzsäureatmosphäre oder in Vakuum unverändert haltbar. Der ursprünglich grüne und der an der Luft oder durch direktes Eindampfen im Gasstrom daraus erhaltene blaue Körper enthielt noch viel Salzsäure, die er allmählich abgab. Durch Waschen mit Wasser konnte die Salzsäure entfernt werden, ohne daß eine merkliche Zersetzung des Rückstandes eintrat.

Sowohl der blaue wie der grüne Körper enthielt Wolfram, Chlor und Alkohol bezw. organische Substanz. Bei dem Nachweis des Chlors konnte man beobachten, daß sich die beiden Körper in konz. Schwefelsäure zu einer tiefbraunen Flüssigkeit lösen. Dabei entweicht außer Salzsäure noch Schwefeldioxyd, welches durch Reduktion der Schwefelsäure durch die Einwirkung der niedrigen Wolframstufe entstand.

Die beiden Körper zeigten ferner die folgenden Reaktionen:

Behandelt man den grünen Körper mit Alkalien, so setzt sich ein flockiger Niederschlag ab, der nach Farbe und Reaktion vollständig dem direkt aus der elektrolysierten Lösung durch Natronlauge abgeschiedenen gleicht. Das alkalische Filtrat war schwach rötlich gefärbt und enthielt noch

geringe Quantitäten von Wolfram.

Ein interessantes Verhalten zeigen die Körper beim Erhitzen auf Platinblech. Dabei entweicht zunächst Salzsäure, dann treten Alkoholdämpfe auf, die sich entzünden; zugleich geht der grüne Körper zuerst in eine schwarzblaue Substanz über, die sich bald heller färbt und schließlich die gelbe Farbe der Wolframsäure zeigt.

Etwas anders verhalten sich jedoch die Körper beim Erhitzen unter Luftabschluß. Es entweicht dabei zuerst Salzsäure, dann Alkohol und es entsteht ein körniges Pulver von leuchtendblauer Farbe, das unter dem Mikroskop (bei 30-facher Vergrößerung) betrachtet, als amorphe glasige Körnchen mit sammtartig schimmernder Oberfläche erscheint.

Von dem grünen wie von dem blauen Körper wurden einige Analysen ausgeführt, die aber leider kein brauchbares Resultat ergaben. Nur die Wolframbestimmung lieferte übereinstimmende Werte, nämlich 69,68%.

Da bei der Herstellung dieser Körper das Wasser nicht vollständig ausgeschlossen war, so ist der Analyse eine größere Bedeutung nicht beizumessen. Nur die Analysen des blauen, durch Glühen unter Luftabschluß gewonnenen Körpers zeigten gute Uebereinstimmung. Die qualitative Untersuchung ergab lediglich die Anwesenheit von Wolfram; der Körper ist also chlorfrei. Die quantitative Wolframbestimmung lieferte folgende Werte.

1.) 79,6%
2.) 79,78%
3.) 79,75%
} Mittel: 79,71%

Somit besteht die blaue unter Luftabschluß geglühte Substanz aus 79,71% Wolfram und
20,29% Sauerstoff

d. h. wir haben es hier mit einer Substanz zu tun, welche nahezu der Formel der Wolframsäure entspricht (nämlich $WO_{2,9}$), jedoch nicht gelb wie diese, sondern leuchtend ultramarinblau ist; erst durch Glühen an der Luft wird der Körper gelb unter geringer Gewichtszunahme.

b) Bestimmung der Oxydationsstufe der elektrolytisch reduzierten Wolframchloride.

Das Wichtigste bei der Untersuchung der reduzierten Lösungen war wohl die Bestimmung der Oxydationsstufe des gelösten Wolframs. Es war vorauszusehen, daß die Schwierigkeiten bei der Lösung dieser Aufgabe keine geringen sein würden. Denn die einfachsten Methoden, die sonst glatt zum Ziele führen, versagen hier gänzlich. So ist z. B. eine Titration mit Permanganat wegen der hohen Konzentration der Salzsäure und wegen des Alkoholgehaltes vollständig ausgeschlossen. Es blieb also nur die jodometrische Methode übrig, die im Lauf der Untersuchung verschiedene Modifizierungen erfahren mußte.

Der Grundgedanke war bei den Titrationen mit Jod der, daß man durch einen Ueberschuß an Jodlösung die tiefere Stufe oxydiert und den Ueberschuß des Jodes durch Zurücktitrieren mit Thiosulfat bestimmt. Dabei geht das Wolfram in die 6-wertige Form über. Aus diesen Daten läßt sich die vorliegende Stufe berechnen, wenn außerdem noch der Wolframgehalt bekannt ist.

Die Bestimmung des Wolframs geschah nach folgender Methode: je 10 ccm der zur Titration benützten Lösung wurden in einem Becherglas durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure oxydiert, sodaß nach kurzer Zeit alles Wolfram als Wolframsäurehydrat gefällt war; der gelbe grobflockige Niederschlag ließ sich gut filtrieren. Durch Auswaschen mit einer Mischung von 1 Vol Teil Wasser, 1 Vol. Teil Alkohol und einigen Tropen konz. Salpetersäure, gelang es eine vollständige Abscheidung der Wolframsäure in gut filtrierbarem Zustand zu erzielen. Diese Methode ergab gut übereinstimmende Resultate, weshalb sie für alle Analysen verwendet wurden.

Die erste der Titrationen wurde mit einer auf die gewöhnliche Art bereiteten wässrigen 1/10 norm.-Jodlösung ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden 10 ccm der reduzierten Lösung aus dem Elektrolysiergefäße entnommen und in einem

Meßkolben mit absoluten Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Erst diese Lösung wurde in Mengen von 10 ccm zur Titration verwendet. Dabei trat die merkwürdige Erscheinung auf, daß nach dem Zurücktitrieren des überschüssigen Jods mit Thiosulfat die gebildete Wolframsäure durch den anwesenden Alkohol zu tiefblauem Pentoxyd reduziert wurde. Daher war es auf diese Weise nicht möglich, einen scharfen Umschlag bei Anwendung von Stärke zu erhalten. Die Resultate waren durchweg unmöglich, weshalb ich darauf verzichte, sie anzuführen.

Im nächsten Versuch sollte nun die störende Wirkung des Alkohols dadurch ausgeschaltet werden, daß nach der Oxydation das überschüssige Jod mit samt dem Alkohol abdestilliert, und so der Alkohol von der gebildeten Wolframsäure getrennt wurde. Die Apparatur hierfür bestand in der Hauptsache aus einem Fraktionierkolben, der an seinem Rohransatz mit einer Volhardschen Vorlage verbunden war. Letztere war mit Jodkaliumlösung beschickt und wurde durch laufendes Wasser gut gekühlt.

Auch bei dieser Anordnung trat eine Erscheinung auf, die unbrauchbare Resultate bewirkte. Bei der hohen Temperatur nämlich, die zur Destillation nötig war, reagierten nicht unerhebliche Mengen des in der Jodlösung vorhandenen Jodkaliums mit der Salzsäure, und die Werte für das zurücktitrierte Jod wurden unverhältnismäßig hoch, ja einmal höher als die zugeführte Jodmenge überhaupt. Um auch diesem Uebelstand abzuhelfen, schien es zweckmäßig, die Titration mit alkoholischer jodkaliumfreier Jodlösung auszuführen, deren Titer vor jeder Bestimmung kontrolliert werden mußte; er war überraschend konstant, da sowohl für möglichst gleichmäßige Temperatur des Standortes als auch für guten Verschluß gesorgt wurde.

Erst jetzt gelang es brauchbare Resultate zu erzielen; als außerdem noch die Wirkungen des Alkohols im Meßkolben durch Verwendung von Aether als Verdünnungsmittel ausgeschaltet wurden, wurden die Bestimmungen sehr gut. Allerdings war im letzten Fall ein rasches sicheres Arbeiten

Bedingung für das Gelingen der Titration.

Die Apparatur für die endgültigen Bestimmungen war folgende: Aus einem mit Tropftrichter versehenen Erlenmeyerkolben führte ein U-förmig gebogenes Glasrohr zu einer Volhardschen Vorlage, die ihrerseits noch mit einer Peligot-Röhre in Verbindung stand; die beiden letzten Gefäße waren zur Aufnahme des Jods bestimmt und deshalb mit Jodkaliumlösung beschickt. Außerdem wurde die Volhardsche Vorlage durch laufendes Wasser gekühlt.

Eine Titration selbst verlief folgendermaßen: Von der schon verdünnten reduzierten Lösung wurden 10 ccm in den Erlenmeyerkolben gebracht; nach dem Zusatz einer bestimmten Menge alkoholischer Jodlösung wurde einige Zeit gewartet, bis die Oxydation eingetreten war, dann langsam zum Kochen erhitzt. Auffallend war dabei, daß die Joddämpfe erst erschienen, als der Aether vollständig wegdestilliert war. Außerdem konnte man die Beobachtung machen, daß die gebildete Wolframsäure kolloidal gelöst blieb und erst beim Erkalten des Kolbeninhalts nach vollendeter Destillation ausfiel. Das in der Vorlage aufgefangene Jod wurde genauestens mit 1/10 norm.-Thiosulfatlösung titriert und ergab die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte.

№	ccm $\frac{n}{10}$ Jod	entspr gr. O	gr. WO_3 in 10 ccm	W : O	Potential der Lösung.	Bemerkungen
1	3,628	0,0029	0,0569	1 : 2,268	—	Lösung stand 1 Tag
2	3,440	0,0028	0,0557	1 : 2,265	—	„
3	4,160	0,00333	0,0616	1 : 2,22	—	„
4	4,763	0,0038	0,0578	1 : 2,05		½ St. nach Elektr.
5	3,710	0,002968	0,0607	1 : 2,29	—	Lösung stand 1 Tag
6	2,710	0,002168	0,0670	1 : 2,532	+0,317	während der Elektrolyse
7	4,280	0,003424	0,0699	1 : 2,289	+0,146	
8	4,220	0,003376	0,0534	1 : 2,08	—0,06	
9	4,170	0,003336	0,0748	1 : 2,35	+0,21	
10	4,150	0,003320	0,0535	1 : 2,09	—0,06	

Zu dieser Tabelle ist noch zu bemerken, das die Titrationen Nr. 1 und 2 in alkoholischer, Nr. 3 mit 10 in ätherischer Verdünnung ausgeführt wurden. Die Titrationen Nr. 6 mit 8 bezw. 9 und 10 wurden während einer Elektrolyse an derselben Lösung vorgenommen, und dabei das jeweils gemessene Potential notiert.

Für die Errechnung, der bei der Titration aufgenommenen Sauerstoffäquivalente (8 gr. O pro 184 gr. W) verwenden wir die Gleichung (nach Versuch 6 der Tabelle):

$$\frac{184}{x \cdot 8} = \frac{0{,}05314}{0{,}002168},$$ und es ergibt sich

daraus: $x = \mathbf{0{,}938}$; d. h. von den nach der Oxydation vorhandenen 6 Aequivalenten sind 0,938 Aequivalente anoxydiert worden und somit in dem elektrolytisch reduzierten Körper nur $6 - 0{,}938 = 5{,}062$ Aequivalente abgesättigt. Die Formel des im gewählten Versuch vorhandenen Körpers ist also $WO_{2{,}631}$. Nach diesem Schema wurden sämtliche Berechnungen ausgeführt.

Das Endergebnis der Versuche über die Bestimmung der Oxydationsstufe der Lösung ist also folgendes:

Die blaue Lösung von dem Potential +0,260 Volt enthält 5-wertiges, die grüne vom Potential −0,06 bis 0,09 Volt 4-wertiges Wolfram, wie es aus dem Verhältnis $W : 0 = 1 : 2{,}5$ bezw. 1 : 2,0 hervorgeht.

Daß die vierte Stufe nicht ganz rein erhalten wurde, liegt wohl daran, daß trotz des schnellsten Arbeitens eine, wenn auch geringfügige Oxydation der Lösung eintritt, die sich sofort bei der Titration und der Berechnung des Oxydationswertes bemerkbar macht. Doch wurde damit gezeigt, daß eine tiefere Oxydationsstufe als die des 4-wertigen Wolframs auf dem beschriebenen Weg nicht erreicht werden kann.

c) Gewinnung grüner Krystalle.

1. Eigenschaften.

Bei den systematischen Elektrolysen wurde schon die Erscheinung erwähnt, daß sich aus einer der reduzierten grünen Lösungen kleine glänzende Krystallplättchen von

gleicher Farbe abgeschieden hatten. Diese Abscheidung erhielt man aus allen grünen Lösungen, wenn man sie unter Abschluß von Feuchtigkeit nur lange genug aufbewahrte. Dieses war auch der Grund, warum anfangs keine Krystalle erhalten wurden; die Lösungen wurden nämlich früher sofort verarbeitet.

Von dem Versuch an, bei dem man die Krystallbildung zum ersten Mal bemerkte, wurde jede Lösung, oder wenigstens ein Teil davon aufbewahrt. So gelang es eine größere Quantität der grünen Krystalle zu erhalten; man gewann sie schließlich durch Filtration und Auswaschen mit absol. Alkohol und Aether. Im lufttrocknen Zustand stellten sie smaragdgrüne Krystallplättchen vor, die beim Zerreiben ein gelbgrünes Pulver bildeten.

Gelegentlich einer Elektrolyse mit Bleikathode erhielt man ebenfalls einen krystallisierten Körper, der jedoch prismatische Formen aufwies. Durch die Analyse erwies er sich jedoch identisch mit dem erst erwähnten.

In den beigegebenen Tafeln sind die beiden Arten nach Mikrophotogrammen reproduziert. Die krystalloptische Untersuchung ergab folgende Resultate: Die Körper gehören dem rhombischen System an, da sie gerade Auslöschung zeigen und zweiachsig sind. Sie sind optisch negativ und zeigen in der Richtung der C-Achse gelblichen, in der der B-Achse grünlichen Pleochroismus. Das Lichtbrechungsvermögen ist für beide Achsen größer als 1,51 (Cedernöl).

Eigentümlich ist die häufig zu beobachtende zopfartige Erscheinungsform, wie sie in Fig. 2 der Tafel dargestellt ist. Zwillinge sind ebenfalls nicht selten. Die häufigste Form sind rhombische Blättchen, die eventl. durch ein Querprisma an den Spitzen abgestumpft sind, wie in Fig. 3.

Was nun die chemischen Eigenschaften der Krystalle betrifft, so ist vor allem über ihre Löslichkeit folgendes zu sagen: Sie sind **unlöslich** in Wasser, kalter und heißer Salzsäure, **löslich** in Alkohol und kalter konz. Schwefelsäure, **sehr leicht löslich** in Aether, Chloroform, Aceton und Pyridin.

Von anderen Flüssigkeiten werden die grünen Krystalle zersetzt, so vornehmlich von den starken Mineralsäuren mit Ausnahme der Salzsäure und kalter Schwefelsäure; auch von heißem Wasser, Ammoniak und Alkalien werden sie zersetzt. An der Luft fallen sie einer langsamen Oxydation zu Wolframsäure anheim.

Von den genannten Lösungsmitteln können nur zwei, nämlich Chloroform und Aceton, zum Umkrystallisieren verwendet werden, da der Körper aus Aether und Pyridin nicht mehr unzersetzt auskrystallisiert.

Ein auffallendes Verhalten zeigen die grünen Krystalle gegen kochendes Wasser. Sie werden nämlich unter Abspaltung von Alkohol und Salzsäure und unter Abscheidung eines braunen flockigen Körpers zersetzt.

Während die grünen Krystalle von **heißer** konz. Salpetersäure vollständig oxydiert werden zu gelber Wolframsäure, tritt beim Behandeln mit **kalter** konz. Salpetersäure scheinbar nur teilweise Oxydation ein und zwar entsteht dabei ein **roter** krystallisierter Körper. Dieser ist von gleicher Krystallform wie der grüne und ist in Alkohol, Aether und Chloroform äußerst leicht löslich und ohne Zersetzung daraus umkrystallisierbar.

Eine genauere Beschreibung seiner Eigenschaften soll im nächsten Abschnitt gegeben werden.

Außer von Säuren wird der grüne Körper sehr leicht zersetzt durch Ammoniak, das eine braune, nicht filtrierbare Substanz erzeugt. Im Ueberschuß des Ammoniaks ist dieser braune Körper nicht löslich; beim Kochen flockt er aus und wird filtrierbar. Der Niederschlag wird von Säuren zu einer klarblauen Flüssigkeit gelöst.

Während Ammoniak den Körper in eine braune Substanz verwandelt, erzeugt Natronlauge schwarz-violett gefärbte Flocken, die sich beim Kochen leicht zu Boden setzen.

Eigentümliche Färbungen entstehen durch Behandeln der grünen Krystalle mit heißer konz. Schwefelsäure: es entsteht zuerst eine rotbraun gefärbte, durchsichtige Lösung, die bei weiterem Erhitzen grünlich, dann blau-violett und

schließlich rein blau und undurchsichtig wird; bei noch höherem Erhitzen auf etwa 200—250° trat wieder Aufhellung ein und schließlich erhielt man eine schwach gefärbte grüne Lösung. Während des Erhitzens mit konzentrierter Schwefelsäure wurde Schwefeldioxyd entwickelt; sobald die Kochtemperatur erreicht war, trübte sich die Lösung wieder, und es entstand ein Niederschlag von gelber Wolframsäure.

Erhitzt man die grünen Krystalle für sich an der Luft, so kann zuerst eine Bräunung beobachtet werden (WO_2 ?), die jedoch rasch in eine schwarzblaue Färbung übergeht, wobei Alkoholdämpfe abgegeben werden. Bei weiterem Erhitzen reagiert die schwarzblaue Substanz plötzlich sehr heftig und es entweichen Ströme von Salzsäuredämpfen, während ein Rückstand von pulverförmiger Wolframsäure hinterbleibt, der die Form der Krystallplättchen noch beibehielt und sehr lebhaften Glanz zeigte.

2. Analyse der grünen Krystalle.

Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Wolfram, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff. Es liegt also eine anorganisch-organische Verbindung vor. Durch die Jodoformreaktion konnte Aethylalkohol nachgewiesen werden. Sie wurde folgendermaßen ausgeführt: das Krystallpulver löste man in Kalilauge oder Natronlauge und gab dann einige Tropfen einer Jodkalium-Lösung dazu. Es trat sofort der Jodoformgeruch auf, der beim schwachen Erwärmen deutlicher wurde.

Ueber die Konstitution der Verbindung sollte eine quantitative Analyse Aufschluß geben. Dazu war es notwendig, für die Bestimmung der einzelnen Bestandteile besondere Proben zu verwenden, da es sich herausstellte, daß die organischen Bestandteile sich nicht bestimmen ließen, ohne daß sich der Körper weitgehend zersetzte. Auch war es nicht leicht, Wolfram und Chlor in der vorliegenden Verbindung von einander zu trennen.

Um zunächst den Alkoholgehalt zu bestimmen, mußte

eine organische Elementaranalyse ausgeführt werden. Diese ergab folgende Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff.

Analyse	% Kohlenstoff	% Wasserstoff
I.	15,61	3,75
II.	15,39	3,86
Mittel:	15,50	3,80

Da nun Aethylalkohol vorliegt, so muß das Atomverhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff 1 : 3 sein. Im vorliegenden Falle ist das Verhältnis

$$\frac{15{,}50}{12} : \frac{3{,}80}{1{,}008} = 1 : 2{,}957.$$ Es stimmt also recht gut mit den theoretischen Zahlen überein.

Wird nun noch auf Grund der Formel C_2H_6O der zu den obigen Werten gehörige Sauerstoffgehalt berechnet, so ergibt sich für die organischen Anteile ein Gesamtresultat von

15,50% C
3,80% H
10,33% O

in Summa 29,63% organische Bestandteile.

Der Rest von 70,37% verteilt sich auf Wolfram, Chlor und wie sich herausstellte, auf Sauerstoff.

Was die Wolframbestimmung betrift, so wurde sie auf verschiedene Weise versucht; beim einfachen Verglühen im Porzellantiegel traten große Verluste auf, weil trotz vorsichtigsten Erhitzens infolge des Entweichens der Salzsäure und Alkoholdämpfe kleine Teilchen mit weggeführt wurden. Das beste Resultat ergab das Erhitzen im hohen, bedeckten Platintiegel, das auf folgende Weise ausgeführt wurde: die gepulverte trockne Substanz wurde in den Platintiegel eingewogen, dieser dann über einer ganz kleinen Flamme so erhitzt, daß die Spitze des Flammenkegels 5 cm vom Boden des Platintiegels entfernt war; nach einer Stunde etwa war dann in der Regel die organische Substanz verdampft. Der entstandene schwarzblaue Körper wurde hierauf vorsichtig stärker erhitzt, bis schließlich nach einer weiteren Stunde die

Umwandlung in gelbes Wolframtrioxyd vollendet war. Die durch obiges Verfahren erhaltenen Resultate für den Wolframgehalt waren folgende:

Analyse	I.	II.	III.	IV.
angw. Substanz	0,1557	1,3460	1,5872	1,0169
Gewicht d. Wolframsäure	0,0926	0,7984	0,9428	0,6040
% Wolfram	47,17	47,04	47,11	47,11
Mittel:		47,11% Wolfram.		

Es erübrigt also nur noch die Chlorbestimmung näher zu beschreiben.

Den ersten diesbezüglichen Versuchen war der Gedanke zu Grunde gelegt, durch Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrom, das Chlor als Salzsäure auszutreiben, und titrimetrisch zu bestimmen. Das Mißlingen dieser Versuche war dem Umstand zuzuschreiben, daß das Chlor nicht allein mit dem Wasserstoff reagiert, sondern auch mit dem Alkohol unter Bildung von organischen Halogenderivaten, welche von der vorgelegten Natronlauge nicht aufgenommen wurden. Nach dem Ergebnis dreier derartiger Analysen betrüge der Chlorgehalt nur etwa 6%.

Ein anderer Versuch, den Gehalt an Chlor zu bestimmen, gründete sich auf die schon erwähnte Tatsache, daß sich der grüne Körper beim Kochen mit Wasser spaltet in eine braune Substanz, Alkohol und Salzsäure. Dabei verfuhr man folgendermaßen: in einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt wurde die feingepulverte Substanz eingewogen (ca. 0,5 gr.) und 20 ccm destilliertes Wasser hinzugegeben. Ein aufgesetzter Rückflußkühler verhinderte beim Kochen einen Flüssigkeits- und Säureverlust. Die Hydrolyse war beendet, wenn sich der Niederschlag in großen Flocken absetzte. Während des Erhitzens wurde öfters kräftig umgeschüttelt. Das Filtrat des braunen Niederschlags wurde mit 1/10 norm. Natronlauge titriert. Die dabei erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle:

Versuch	I.	II.	III.
Gew. d. Substanz	0,1790	0,2551	0,3593
ccm verbr. NaOH, 1/10 n	8,28	11,97	16,73
gr. Chlor	0,0294	0,0424	0,0593
% Chlor	16,42	16,56	16,51
Mittel:		16,46% Chlor	

Um nun festzustellen, ob alles Chlor der vorliegenden Verbindung durch Hydrolyse der Bestimmung zugänglich gemacht worden war, wurde der Rückstand auf Chlor untersucht, indem man ihn mit kalter conz. Salpetersäure behandelte; nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die entstandene Wolframsäure abfiltriert. Im Filtrat erhielt man noch eine deutliche Reaktion auf Chlor. Es war also nicht möglich, den grünen krystallisierten Körper durch Kochen mit Wasser vollständig zu spalten.

Um auch den kleinen Rest Chlor noch zu bestimmen, der im Niederschlag zurückbleibt, ließ man nach Beendigung der Hydrolyse erkalten und fügte dann 10 ccm. konz. Salpetersäure hinzu. Das Filtrat der entstandenen Wolframsäure wurde nach den bekannten Vorschriften mit Silbernitrat versetzt, und das Chlorsilber bestimmt. Die dabei erhaltenen Resultate waren durchschnittlich um 1,3% höher als die früheren und sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Versuch	I.	II.
Gew. d. Substanz	0,7216 gr.	0,6123 gr.
„ „ AgCl + Ag	0,5015gr.AgCl + 0,0076 gr. Ag	0,4241gr.AgCl + 0,0134 gr. Ag
„ „ Chlors	0,1266 gr.	0,1094 gr.
% Chlor	17,54	17,86
Mittel:	17,70% Chlor.	

Ein anderer Versuch, den Chlorgehalt einwandfrei festzustellen, war der, daß die Hydrolyse bei gleichzeitiger Gegenwart

von Silbernitrat ausgeführt wurde; doch führte dies zu keinem Resultat, da gemäß folgender Gleichung $AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$ bei der Bildung des Chlorsilbers Salpetersäure entsteht, die etwa noch vorhandenen grünen Körper in kürzester Zeit in den schon erwähnten roten umwandelt. Dieser ist jedoch in den vorhandenen verdünnten Säuren unveränderlich.

Bei dem nächsten Versuch wurde die Bestimmungsmethode dahin abgeändert, daß statt verdünnten Lösungen konz. Salpetersäure auf den Körper einwirkten, und die entstehenden Salzsäuregase durch Kochen ausgetrieben und in Silbernitratlösung eingeleitet wurden. Dazu wurde folgende Anordnung benützt: Von einem mit Tropftrichter versehenen Kolben führt ein U-förmig gebogenes Rohr in eine mit verdünnter salpetersaurer Silbernitratlösung beschickte Volhardsche Vorlage. Im Kolben ging die Oxydation des Körpers durch Kochen mit konz. Salpetersäure vor sich, während die entweichenden Gase in die Vorlage geleitet wurden und dort die Fällung von Chlorsilber bewirkten. Die auf diese Weise erhaltenen Werte für Chlor waren jedoch sehr schlecht, da durch die konz. Salpetersäure außer Salzsäure auch freies Chlor und Nitrosylchlorid etc. gebildet wurde.

Eine ganz geringe Aenderung obiger Methode führte nun zu Resultaten, die unter sich gut übereinstimmten. Diese Aenderung bestand darin, daß anstatt Salpetersäure konz. Schwefelsäure zur Verwendung kam und die entstehende Salzsäure durch einen Kohlensäurestrom in die angesäuerte Silbernitratlösung hinübergetrieben wurde. An der Apparatur wurde nichts geändert, nur daß an Stelle des Tropftrichters ein rechtwinklig gebogenes Rohr angebracht wurde, das bis an den Boden des Kolbens reichte. Zwecks gleichmäßiger Erhitzung stand der Kolben in einem Wasserbad. Mit dieser Methode wurden nun die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Werte erhalten:

Versuch	I.	II.	III.
Gew. d. Substanz	0,3496 gr	0,6140 gr	0,2960 gr
„ „ Silbers	0,1889 „	0,3302 „	0,1607 „
„ „ entspr. Chlors	0,0621 „	0,1085 „	0,0528 „
% Chlor	17,75	17,67	17,84
Mittel:	17,75% Chlor		

Zu dieser Tabelle ist noch zu bemerken: Die Chlorbestimmung wurde auf die Weise ausgeführt, daß das abfiltrierte Chlorsilber im Rosetiegel mit Wasserstoff reduziert wurde zu metallischem Silber, das auf Chlor umgerechnet wurde. Der erhaltene Mittelwert stimmt gut überein mit dem auf S. 43 angegebenen Wert von 17,70%.

Eine Zusammenstellung sämtlicher nun erhaltener Resultate für die einzelnen Bestandteile gibt folgendes Bild:

	%	Aequivalentverhältniszahlen	
W	47,11%	2,000	ca. 2,0
Cl	17,75 „	3,914	„ 4,0
C	15,50 „	10,094	„ 10,0
H	3,80 „	29,453	„ 30,0
$O_{alk.}$	10,33 „	5,047	„ 5,0
O_{Rest}	5,51 „	2,688	„ 3,0

Die Formel dieses Körpers wäre demnach:
$2\,(WO_{1,34}\,Cl_{1,95}) \cdot 5\,C_2H_5OH$ und kommt folgender Formel sehr nahe:

$$W_2Cl_4O_3 \cdot 5\,C_2H_5OH$$

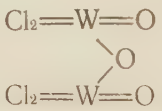
Ein Vergleich der durch Analyse gewonnenen Werte der Substanz mit der theoretischen Zusammensetzung des Körpers: $W_2Cl_4O_3 \cdot 5$ Alkohol ist aus folgender Tabelle zu entnehmen:

		berechnet	gefunden	Differenz
W		46,70%	47,11%	+0,41
Cl		17,99 „	17,75 „	—0,24
O		6,09 „	5,51 „	—0,54
C	Alkohol	15,23 „	15,50 „	+0,32
H	Alkohol	3,84 „	3,80 „	—0,04
O	Alkohol	10,15 „	10,33 „	+0,18

(Die eventl. noch in Frage kommende Formel: $W_3 Cl_6 O_4 \cdot 7\frac{1}{2}$ Alkohol, liefert Werte, welche wesentlich ungenauer mit den gefundenen Zahlen übereinstimmen).

Nur im Sauerstoffgehalt ist eine Differenz vorhanden, welche $\frac{1}{2}$% erreicht; indessen ist zu bedenken, daß dieser aus der Differenz errechnet ist und somit die Analysenfehler sich darin vereinigt finden.

Für obigen Körper ließe sich folgende Konstitutionsformel aufstellen:



Dieser Auffassung zufolge hätten wir es mit einer Substanz zu tun, in der das Wolfram in 5-wertiger Form enthalten ist.

Die Oxydationswertbestimmung wurde in gleicher Weise durchgeführt wie bei den Lösungen (S. 34 ff.). Indessen konnten hier genaue Werte nicht ermittelt werden, da die Krystalle verhältnismäßig leicht zersetzlich sind.

Anhangsweise sollen noch einige bei der Untersuchung des grünen Körpers bemerkenswerte analytische Ergebnisse angeführt werden:

Außer den oben angegebenen Versuchen über die Bestimmung des Wolframs und Chlors in getrennten Proben, wurde auch ein solcher angestellt, bei dem in einer Probe beide Bestandteile gemeinsam bestimmt werden sollten. Zu diesem Zweck wurden 0,5 gr des Oxychlorides in einem

Platintiegel mit Natriumkarbonat zusammengeschmolzen. Es war dabei sehr vorsichtig zu erhitzen, damit keine Substanzverluste durch den ziemlich stürmisch entweichenden Alkohol eintraten. Die Schmelze wird vollständig wasserklar und sehr dünnflüssig. Während sie beim Erkalten gelb wurde, zeigte sie sich bei normaler Temperatur farblos. Durch Behandeln der Schmelze mit Schwefelsäure und wenig Wasser gelang es, die Neutralisation und die Fällung der Wolframsäure zugleich auszuführen. Jedoch ist die Fällung von Wolframsäure bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure nicht vollständig, da sich lösliches Metawolframat gebildet haben kann.

Es wurde nun versucht, die Wolframsäure durch Behandeln mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd in lösliche Perwolframsäure zu verwandeln und dann die Fällung mit Silbernitrat vorzunehmen. In der Tat war dies leicht zu bewerkstelligen, jedoch fiel das Chlorsilber so feinkörnig aus (etwa wie Baryumsulfat) daß es sich auch nach tagelangem Stehen oder Kochen nicht zusammenballte. Der Grund dafür mag vielleicht darin zu suchen sein, daß jedes Körnchen Chlorsilber gegenüber dem Wasserstoffsuperoxyd als Katalysator wirkt und eine Sauerstoffentwicklung hervorruft, die in der Tat deutlich zu beobachten war. Infolgedessen war es nicht möglich, daß mehrere Körnchen sich zu Flocken vereinigten. Der Niederschlag war unfiltrierbar; auch das Filter wurde durch das Wasserstoffsuperoxyd unbrauchbar gemacht. Die Versuche in dieser Richtung wurden daher als aussichtslos abgebrochen.

Eine zweite auffallende Tatsache ist die, daß das Oxychlorid bei einer Temperatur von 150° C einen zahlenmäßig bestimmten flüchtigen Anteil verliert. Die Bestimmungen wurden in einer sogenannten Liebig'schen Ente ausgeführt, die in einem Schwefelsäurebad auf die Temperatur von 160° C erhitzt und dort längere Zeit gehalten wurde. Die vorher eingewogene Substanz zersetzte sich dann zu einem schwarzen Körper und einem flüchtigen Teil, der durch einen Kohlensäurestrom in eine Vorlage getrieben wurde.

Die gewichtsanalytischen Verhältnisse beim Verlauf dieser Reaktion sind aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

Gewicht der Ente	12,3322 gr
„ „ „ + Substanz . . .	12,5847 „
„ „ „ + Substanz 1. Erhitz.	12,4986 „
„ „ „ + „ 2. „	12,4923 „
„ „ „ + „ 3. „	12,4923 „
„ „ Substanz	0,2525 „
Abnahme in gr	0,0924 „
„ „ %	36,5%

Der übrigbleibende schwarze Körper hatte einen Wolframgehalt von 76%. Die Abnahme war, bei jeder Wiederholung des Versuchs konstant 36,5%, die zum größten Teil aus organischem Material bestehen dürfte, das ja in der Verbindung schon 29,63% ausmacht. Außerdem konnte in der Vorlage Salzsäure nachgewiesen werden. Es ist demnach wahrscheinlich, daß eine weitgehende Zersetzung stattgefunden hat.

d. Eigenschaften der roten Krystalle.

Bei der Schilderung der Eigenschaften des grünen Oxychlorides wurde schon in Kürze darauf hingewiesen, daß bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure die grünen Krystalle in rote umgewandelt werden.

Es war interessant, die Eigenschaften und Reaktionen auch dieses Körpers näher kennen zu lernen. Der Hauptunterschied zwischen dem grünen Oxychlorid und dem roten Körper ist wohl der, daß letzterer gegen chemische Agentien außerordentlich widerstandsfähig ist. Nur konz. heiße Salpeter- und Schwefelsäure vermag ihn in Wolframsäure umzusetzen. Auch an der Luft ist er unbegrenzt haltbar. Die einzige Aehnlichkeit besteht in der Krystallform, die ebenfalls dem rhombischen System angehört; sogar die Winkel der Krystalle die ebenfalls in Form von Prismen und Blättchen auftreten können, sind dieselben wie bei dem grünen Oxychlorid.

Ziemliche Unterschiede zeigt die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, wie es nachfolgende Zusammenstellung ersehen läßt. Sie sind leicht löslich in: Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton (können daraus umkrystallisiert werden) unlöslich in: verdünnten Säuren, kalter konz. Salpetersäure, konz Salzsäure, Wasser und wässerigen Lösungen. Von konz. Schwefelsäure und heißer konz. Salpetersäure werden die roten Krystalle, wie schon gesagt, zersetzt in W_2O_5 und WO_3 und Salzsäure. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung auf freier Flamme färbte sich die Lösung dunkler, bis schließlich ein schwarzer Körper als fester Rückstand hinterblieb. Die rein physikalischen Lösungsmittel lösen die Krystalle sehr leicht, dagegen geht der Auflösungsprozeß bei den chemisch wirkenden Lösungsmitteln wie Ammoniak und Alkalien nur bei kräftigem Schütteln mit Luft vor sich. Während aus der so erhaltenen ammoniakalischen Lösung beim Ansäuern ein blauer Körper ausfällt, dessen Ausflockung eine intensive Blaufärbung vorausgeht, tritt beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure ein opalescierende Trübung auf, der die Fällung eines grünlichblauen Niederschlags folgt. Versetzt man jedoch die alkalische Lösung mit Salpetersäure, so erfolgt eine voluminöse Fällung von Wolframsäure.

Aus der Lösung der roten Krystalle in Aceton können diese durch Schütteln mit Wasser oder einer wässerigen Lösung irgend einer Mineralsäure wieder ausgefällt werden.

Obwohl sich also in den Reaktionen tiefgreifende Unterschiede zwischen den beiden Krystallen ergeben, so zeigt die qualitative Analyse doch dieselben Bestandteile, nämlich Wolfram, Chlor und Alkohol, die bei der sonst gleich ausgeführten Untersuchung des grünen Oxychlorides nachgewiesen wurden. Auch die quantitativen Wolframbestimmungen zeigen überraschend gleiche Werte, die in Nachfolgendem zusammengestellt sind:

Versuch	I.	II.	III.
Gew. d. Substanz	0,3288 gr	0,2493 gr	0,3001 gr
„ „ Wolframsäure	0,1948 „	0,1480 „	0,1783 „
„ „ Wolframs	0,1552 „	0,1174 „	0,1414 „
% Wolfram	47,09%	47,23%	47,12%
Mittel:		47,14%	

Die Bestimmungen wurden wie bei dem Oxychlorid im Platintiegel ausgeführt.

Leider war es aus Mangel an Material nicht möglich, die anderen Bestandteile quantitativ festzustellen; doch kann man aus der Art der Entstehung entnehmen, daß es sich wahrscheinlich um ein Oxychlorid des 6-wertigen Wolframs handelt, das mit Alkohol krystallisiert.

c) Versuche mit Pyridin und Aceton als Lösungsmittel.

Wie schon früher bemerkt wurde, löst sich das Wolframhexachlorid auch in Pyridin und Aceton. Es war interessant, auch solche Lösungen der Elektrolyse zu unterwerfen. Bei der Anwendung einer Pyridinlösung zeigte sich, daß ein Zusatz irgend eines stromleitenden Materials nötig war, um überhaupt Strom durch die Anordnung hindurchschicken zu können. Man erreichte dies durch Auflösung von Ammonrhodanid in der Pyridinlösung. Doch war die erreichbare Stromstärke nur 0,05 Ampère trotz der angelegten Spannung von 60 Volt. Kathode und Anode bestanden aus Platinblechen, die durch eine Tonzelle von einander getrennt waren. Da der Elektrolyt infolge seines hohen Widerstandes sich sehr stark erhitzte, wurde die ganze Anordnung durch laufendes Wasser gekühlt. Das Resultat des Versuches war ein durchaus negatives, denn die Kathodenflüssigkeit blieb ihrem Aussehen nach unverändert. Die Elektrolyse mußte bald unterbrochen werden, da an der Anode eine braune schlammige Abscheidung auftrat, die die Poren der Tonzelle verstopfte und den Stromdurchgang verhinderte. Dieser

braune Körper rührt von der Elektrolyse des Ammonrhodanids her. Unter diesen Umständen war es unnötig, noch weitere ähnliche Versuche vorzunehmen.

Etwas günstiger verhielt sich das Aceton als Lösungsmittel. Das Wolframhexachlorid löst sich mit gelbbrauner Farbe unter sehr starker Erwärmung in Aceton, sodaß dieses zum Teil unter heftigem Aufschäumen verdampft. Dabei färbt sich die anfänglich gelbbraune Lösung infolge Reduktion momentan tiefblau. Mit dieser blauen undurchsichtigen Lösung wurden einige Reaktionen ausgeführt, um das Verhalten näher kennen zu lernen.

Bei Zugabe von konz. Salzsäure wurde diese Lösung wieder durchsichtig und zeigte eine bläulichgrüne etwas stumpfe Färbung. Es war sehr auffallend, daß diese mit Salzsäure versetzte Lösung des Wolframhexachlorids im Aceton längere Zeit vollständig unverändert blieb; aber schon nach einem Tag wurde sie trüb und färbte sich schwärzlichgrün. Nach weiterem Stehen wurde die Lösung wieder klar, änderte aber ihre Farbe in matt orangerot, und zeigte dann nach tagelangem Aufbewahren nur eine ganz minimale Fällung von Wolframsäure.

Die bei der Auflösung des Chlorides in Aceton gleichzeitig stattfindende Reduktion ließ sich vermeiden, durch ganz vorsichtiges Auflösen von wenig Wolframchlorid in viel Aceton, unter gleichzeitiger starker Kühlung. Die Lösung, welche gelbbraune Färbung besitzt, wurde auf ihr Verhalten zu Wasser und Salzsäure geprüft. Beide Mittel bewirken erst nach einiger Zeit eine gelbe Trübung und einen gleichgefärbten Niederschlag, der langsam blau wird, also Reduktion erleidet. Kräftige Vermischung durch Schütteln läßt die Umwandlung in blaues Oxydhydrat rascher von statten gehen. Nach einem Tag ist alles Wolfram als blauer Niederschlag ausgefallen.

Diese Fällung von blauem Oxyd tritt sofort ein, wenn zu der oben erwähnten klaren, blaugrünen mit konz. Salzsäure versetzten Lösung Wasser hinzugegeben wird.

Wie die oben beschriebenen Versuche zeigen, bewirkt

also auch das Aceton Reduktion des Hexachlorides zu blauen Wolframverbindungen, und verhält sich daher ganz wie der Alkohol.

Obgleich ein wesentlich anderes Ergebnis als in alkoholischer Lösung nicht erwartet wurde, führte man auch mit einer Aceton-haltigen Lösung des Wolframhexachlorides einen Reduktionsversuch aus.

Die Apparatur hierzu bestand aus einem Becherglas als Kathodenraum, der von der Anode durch eine hineingestellte Tonzelle getrennt war. Die Abhaltung von Luftsauerstoff war also nicht vorhanden. Das Becherglas stand behufs intensiver Kühlung in einem Ueberlaufgefäß. Da jedoch trotz der Kühlung seiner Wandungen immer noch Aceton in großen Mengen verdampfte, so setzte man auf den Rand des Becherglases einen ringförmigen, doppelwandigen Kupferkühler auf, der von Leitungswasser durchflossen war. Erst so gelang es, größere Verluste an Aceton und damit Conzentrationsänderungen in der Lösung zu vermeiden. Die Elektrolyse wurde mit einem Platinblech als Kathode und einem Kohlestab als Anode durchgeführt. Als Elektrolyt diente eine salzsaure Lösung von Wolframhexachlorid in Aceton, durch die ungefähr 5 Stunden lang ein Strom von 0,6 bis 0,7 Ampère hindurchgeschickt wurde.

Das Resultat war zunächst eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, während an der Lösung irgend eine Veränderung sei es der Farbe oder der Konsistenz nicht zu beobachten war.

Nur der Geruch war nach den angegebenen 5 Stunden ein ganz anderer geworden. Das Aceton scheint also irgendwie zersetzt oder verändert worden zu sein. Die Lösung selbst zeigte jedoch genau dieselben Eigenschaften wie die schon oben beschriebene salzsaure Acetonlösung, so das Ausfallen eines blauen Oxydes durch Wasser oder Stehenlassen an feuchter Luft.

Als durch Platinkathode kein brauchbares Resultat erzielt wurde, versuchte man die Anwendung einer Bleikathode, die 0,15 qdm Oberfläche besaß. Die Stromstärke war dieselbe wie beim vorigen Versuch; die Lösung zeigte nach einer

vierstündigen Elektrolyse eine braunrote Farbe und war von schmieriger Consistenz, ohne daß ein Niederschlag vorhanden war. Die beiden Versuche führten demnach zu keiner weiteren Reduktion des Wolframhexachlorides.

Auffallend ist besonders, daß auch gegenüber Aceton die Stufe des 5-wertigen Wolframs beständiger ist, als die des 6-wertigen. Doch ist ohne weiteres nicht festzustellen, ob die blaue Lösung genau 5-wertiges Wolfram gelöst enthält, da in der Literatur auch andere blaue Oxyde bezw. Hydrate zwichen 5- und 6-wertigem Wolfram bekannt sind z. B. $W_4 O_{11}$.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen stehen in auffallenden Widerspruch mit einem Patent der Wolframlampen-Aktien-Gesellschaft-Augsburg (Nr. 237014 vom 12. Juni 1910). In diesem Patent ist die elektrolytische Reduktion von $W Cl_6$ in alkoholischer oder Aceton-Lösung, ev bei Zusatz von Salzsäuregas geschützt, wobei behauptet wird, daß sich kathodisch Wolfram abscheiden würde. Es ist ja nicht zu leugnen, daß sich unter gewissen Umständen, die wir im Vorhergehenden besprochen haben, auf der Kathode ein dunkel-gefärbter Niederschlag bildet, aber selbst die flüchtigste Untersuchung hätte der Patentinhaberin zeigen müssen, daß nach diesem „Verfahren" kein Wolfram m e t a l l erhalten wird. Es ist ja eine sehr schöne Sache, wenn man sich Erfahrungen und Entdeckungen patentieren läßt, aber man muß dann doch fordern, daß zum mindesten mit dem patentierten Gegenstand auch irgend ein Effekt erzielt wird. Da dies tatsächlich nicht der Fall ist, so möchte ich der Patentinhaberin den unmaßgeblichen Rat geben, weitere Kosten für den Schutz dieser „Erfindung" nicht aufzuwenden.

C. Anhang.

Elektrolysen von Perwolframsäurelösungen.

Die Perwolframsäuren entstehen bei längerem Kochen von Wolframsäure mit Wasserstoffsuperoxyd und sind im allgemeinen Additionsprodukte von beiden.

Gelegentlich der Versuche zu den Elektrolysen, wurde auch eine Perwolframsäurelösung der reduzierenden Wirkung des Stroms unterworfen. Die dabei gemachten Beobachtungen seien in folgendem anhangsweise mitgeteilt.

Die Perwolframsäurelösung wurde dadurch hergestellt, daß frisch gefälltes Wolframsäurehydrat mit einer Mischung von 82 Vol. T. Wasser, 9 Vol. T. 30%iges Wasserstoffsuperoxyd und 9 Vol. T. konz. Salzsäure aufgelöst wurde. Die entstehende Flüssigkeit wird bei längerem Stehen gelblich und riecht stark nach Chlor.

Die Elektrolyse wurde in einem Becherglase ausgeführt; als Anode diente ein Kohlestab, der öfter ersetzt werden mußte, da er im Lauf der Elektrolyse stark korrodiert wurde. Um jedoch eine Verunreinigung des Elektrolyten durch Kohleteilchen zu verhindern, und um gleichzeitig die Oxydationsvorgänge an der Anode in ihrer Wirkung auf den Elektrolyten auszuschalten, wurde das Kohlestäbchen mit Pergamentpapier umgeben, das also die Tonzelle ersetzen sollte.

Die Kathode war anfangs ein Platinblech von quadratischer Form und 4 qcm Oberfläche; später wurden zwei Nickelblechstreifen, die an Platin aufgehängt waren, verwendet. Es betrug die angelegte Spannung für alle Versuche 6 Volt und die Stromdichte 16 Ampère pro 100 qcm.

Bei den mit Platinblech ausgeführten Elektrolysen zeigte sich eine interessante Erscheinung. Unmittelbar an der Kathode war die Flüssigkeit nach kurzer Zeit intensiv blau gefärbt und zwar auf beiden Seiten der Kathode. Diese

Färbung machte bald einem schwarzen Niederschlag Platz, der mit dem in den Vorversuchen erwähnten schwarzen Körper viel Aehnlichkeit hat. Bei der Verwendung von Platin war die Ausbeute an Niederschlag gut; als jedoch Nickelblechstreifen benutzt wurden, wurde die Ausbeute so gesteigert, daß Analysen ausgeführt werden konnten.

Interessant war auch, daß eine schon benützte, also reduzierte Lösung den Niederschlag rascher ergab, als eine frisch hergestellte.

Einige Schwierigkeiten waren jedoch noch zu beseitigen, die die Gewinnung des unveränderten Niederschlags, wie er an der Kathode entstand, in Frage stellten. Der Körper blätterte sich nämlich bei einer gewissen Schichtdicke ab, und war dann der stark oxydierenden Wirkung des wasserstoffsuperoxydhaltigen Elektrolyten ausgesetzt, der den Körper zuerst in gelbe Wolframsäure verwandelte und dann auflöste. Um also den Niederschlag möglichst unverändert zu gewinnen, mußte er erstens früh genug abgenommen werden und zweitens möglichst schnell von anhaftendem Wasserstoffsuperoxyd befreit werden. Man erreichte das damit, daß man die Kathode während Stromdurchgang rasch heraushob und in eine Schale mit absolutem Alkohol brachte. Dort wurde der Niederschlag mit einem Platinspatel abgekratzt, mit Alkohol abgespült und an der Luft getrocknet. Leider konnten auch durch diese Vorsichtsmaßregeln eine minimale Oxydation nicht vollständig verhindert werden, sodaß die Analyse keine ganz zuverlässigen Werte ergab. Immerhin konnte die oxydische Natur der Abscheidung durch folgende Analyse nachgewiesen werden.

Gew. d. Substanz	0,0787	gr
„ „ Wassers ($CaCl_2$)	0,0243	„
„ „ Wolframs (met.)	0,0524	„
Rest (O)	0,0120	„

Demnach wäre das Verhältnis etwa

$$W : O : H_2O = 2 : 5 : 9 \quad (W_2O_5 \,.\, 9\, H_2O).$$

Es handelt sich also um ein wasserhaltiges Oxyd zwischen den Stufen des 6-wertigen und 5-wertigen Wolframs oder um

Gemische von beiden Stufen nebeneinander. Es ist wohl anzunehmen, daß der in den Vorversuchen erhaltene Körper ähnlich zusammengesetzt ist, wie dieses wasserhaltige Oxyd. Hier liegt also ein Fall einer kathodischen Oxydhydratabscheidung vor, wie man sie auch bei Elektrolyse von Molybdänlösungen beobachtet hat.

Auch hier bin ich gezwungen, auf ein Patent der W.-A.-G-Augsburg hinzuweisen, welches sich ebenfalls mit der elektrolytischen Reduktion der Perwolframsäure befaßt. In diesem Patent (No. 231657 vom 15. Juni 1910) wird angegeben, daß Perwolframsäurelösungen ev. in org. Lösungsmitteln bei einer Spannung von 10—20 Volt und 4—6 Ampère derartig reduziert werden, daß sich die Kathode mit Wolframmetall überzieht. Auch diese Angaben stehen, wie aus obigen Ausführungen folgt, in Widerspruch mit den Tatsachen; denn in Wirklichkeit erhält man nur ein Hydrat eines Oxydes ($W_2 O_5$), nur muß man eine Spannung von 6 Volt anlegen, um erheblichere Mengen des Niederschlags zu erhalten; bei den in der Patentschrift angegebenen Spannungen finden nur ganz geringe Ausscheidungen statt.

Was S. 53 über den Wert des Patentes No. 237014 gesagt wurde, gilt daher auch in vollem Umfang vom vorliegenden Patent No. 231657.

Zusammenfassung.

Die in der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Resultate sollen in folgenden Zeilen nochmals kurz wiedergegeben werden.

1. Bei der elektrolytischen Reduktion der salzsauren alkoholischen Wolframhexachloridlösung entstehen zweierlei Reduktionsprodukte: Eine blaue Lösung vom Potential +0,260 Volt, die 5-wertiges Wolfram enthält, und eine grüne Lösung vom Potential −0,090 Volt, die dem 4-wertigen Wolfram entspricht.
2. Es gelang außerdem ein grünes Oxychlorid von der Formel $W_2O_3Cl_4 \cdot 5\ C_2H_5OH$ herzustellen, ebenso ein Umwandlungsprodukt desselben, das rot gefärbt ist.
3. In einigen Fällen konnte kathodische Oxydabscheidung konstatiert werden, die besonders bei der im Anhang beschriebenen Elektrolyse der Perwolframsäure zu beobachten war.
4. Es ist also auf dem eingeschlagenen Weg nicht gelungen, eine tiefere Reduktionsstufe zu erreichen, als die des 4-wertigen Wolframs, zum Gegensatz von Molybdän, bei dem man bis zum 3-wertigen, also zum Mo_2O_3 gelangte.

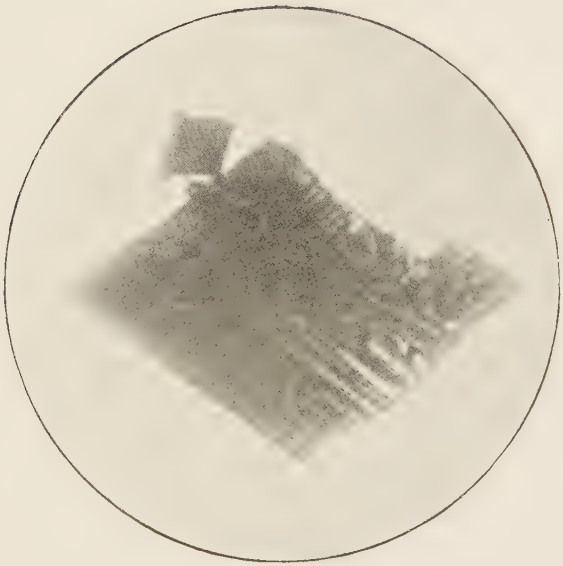


Fig. 1.

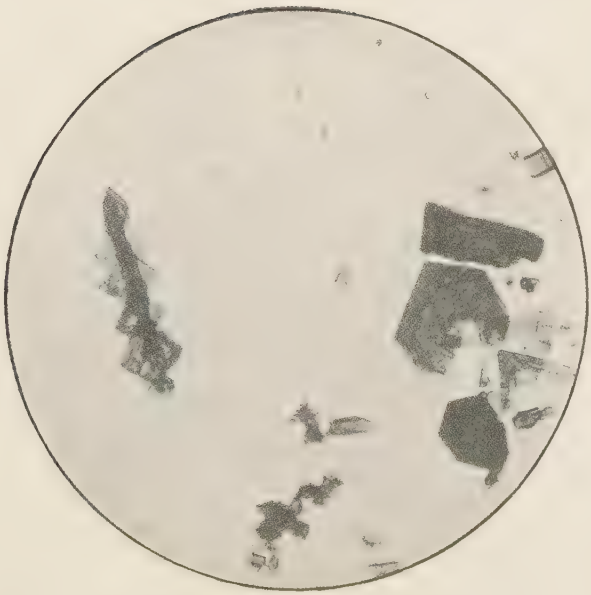


Fig. 2.

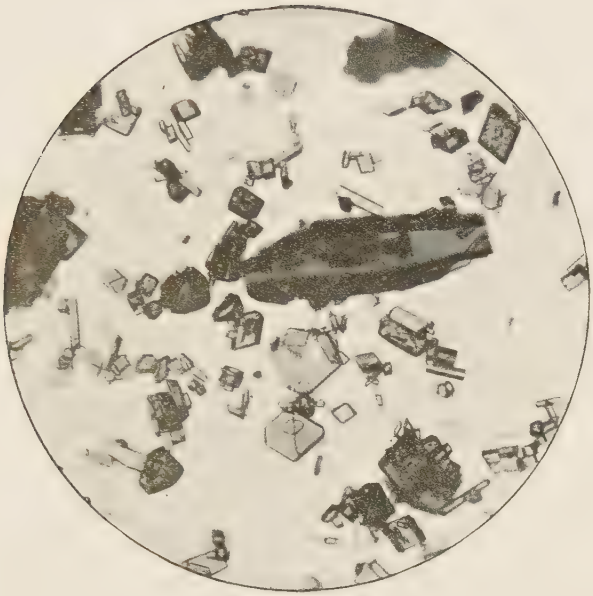


Fig. 3.

Fig. 4.

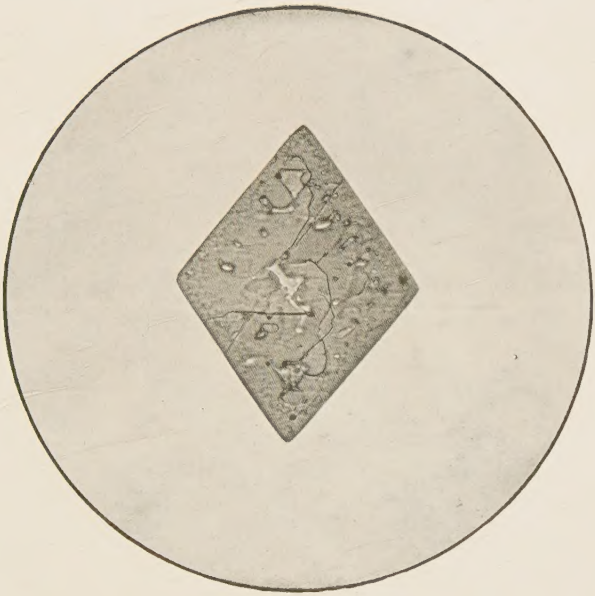


Fig. 5.